UNIVERSITE DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le titre de Docteur de l'Université de Nancy

(Mention Sciences)

PAR

M. ADOLPHE KOVACHE

INGÉNIEUR-CHIMISTE

PRÉPARATEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES

1re **THÈSE** — **Action de l'Acide formique sur les Triarylcarbinols**

2e **THÈSE.** — **Proposition donnée par la Faculté.**

Soutenues le 21 Juin 1913 devant la Commission d'examen

Président : *M. GUNTZ*

Examinateurs *MM. GUYOT*
GRIGNARD

NANCY

IMPRIMERIE LOUIS BERTRAND, RUE SAINT-GEORGES, 51

1913

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le titre de Docteur de l'Université de Nancy

(Mention Sciences)

PAR

M. ADOLPHE KOVACHE

INGÉNIEUR-CHIMISTE

PRÉPARATEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES

1re THÈSE — Action de l'Acide formique sur les Triarylcarbinols

2e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 21 Juin 1913 devant la Commission d'examen

ACAD. LORD. BAT. BIBL.

Président : *M. GUNTZ*

Examinateurs : *MM. GUYOT, GRIGNARD*

NANCY

IMPRIMERIE LOUIS BERTRAND, RUE SAINT-GEORGES, 51

1913

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. FLOQUET, ✲, I ⏣.

Assesseur

M. PETIT, ✲, I ⏣, ❁.

Professeurs honoraires

MM. HALLER, C ✲, I ⏣ ; BLONDLOT, O ✲, I ⏣ ;
CARTAN, ✲, I ⏣ ; BLAISE, I ⏣ ; LE MONNIER, ✲, I ⏣, ❁.

Chargé de cours honoraire

M. MILLOT, I ⏣.

Professeurs

MM.	FLOQUET, ✲, I ⏣	*Analyse.*
	THOULET, ✲, I ⏣	*Géologie et Minéralogie.*
	MOLK, ✲, I ⏣	*Mécanique rationelle.*
	GUÉNOT, I ⏣, O ❁ . . .	*Zoologie.*
	GUNTZ, ✲, I ⏣	*Chimie minérale.*
	VOGT, I ⏣	*Mathématiques appliquées.*
	PETIT, ✲, I ⏣, ❁	*Chimie agricole.*
	MULLER, I ⏣	*Chimie physique et électro-chimie.*
	NICKLÈS, ✲, I ⏣	*Géologie.*
	MINGUIN, I ⏣, ❁	*Chimie.*
	GUTTON, I ⏣	*Physique.*
	ROTHÉ, I ⏣	*Physique.*
	GRIGNARD, ✲, I ⏣ . . .	*Chimie organique.*
	GUYOT, I ⏣	*Chimie appliquée à la teinture et à l'impression.*
	WAHL, I ⏣	*Chimie industrielle.*
	HUSSON, A ⏣	*Calcul différentiel et intégral.*
	GAIN, I ⏣	*Botanique.*

Professeurs adjoints

MM.	BOUIN, I ⏣, ❁	*Zoologie appliquée.*
	REBOUL, A ⏣	*Physique.*
	MAUDUIT, I ⏣	*Électrotechnique.*

Maître de conférences

M.	BEAUVERIE	*Botanique.*

Directeurs de Laboratoire

MM.	HAHN, I ⏣	*Laboratoire de mécanique appliquée.*
	WENCELIUS, I ⏣	*Laboratoire d'analyse industrielles.*

Chargés d'un cours complémentaire

MM.	MARSAL, I ⏣	*Météorologie.*
	DUMAS	*Mécanique appliquée.*

Secrétaire

M. ROVEL, I ⏣.

A MES CHERS PARENTS

Témoignage d'affection

et de reconnaissance

A MESSIEURS

A. GUNTZ

CORRESPONDANT DE L'INSTITUT DE FRANCE

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

DIRECTEUR DE L'INSTITUT CHIMIQUE DE NANCY

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

ET

A. GUYOT

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

Hommage de profonde reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE

Action de l'Acide formique sur les Triarylcarbinols

INTRODUCTION

Les triarylcarbinols sont des composés éminemment réductibles : il suffit, par exemple, de traiter une solution acétique de triphénylcarbinol par la poudre de zinc, pour obtenir le triphénylméthane avec un excellent rendement.

Cette aptitude à la réduction est tellement accentuée que les triarylcarbinols constituent de véritables oxydants capables de transformer, dans certaines conditions, l'alcool en aldéhyde (1) et de mettre en liberté l'iode de l'iodure de potassium (2).

Nous nous sommes demandé s'il n'était pas possible d'appliquer cette propriété oxydante à un réactif choisi capable de se transformer en un produit dont la simple détermination permettrait le dosage de la fonction carbinol.

Les agents réducteurs déjà examinés par différents auteurs ne répondent pas à ces conditions d'une façon satisfaisante; l'acide iodhydrique, par exemple, sous l'action des molécules considérées, se transforme bien en iode dont le titrage est facile, mais les solutions concentrées de cet hydracide sont d'un maniement désagréable et s'oxydent déjà dans de fortes proportions sous l'influence de l'air et de la lumière. L'oxydation de l'alcool par les triarylcarbinols ne conduit pas non plus au but désiré; les conditions expérimentales sont en effet telles que l'aldéhyde formée est souillée par des résines qui s'op-

(1) Kauffmann et Pannwitz. B., t. 45, p. 766 (1912). Schmidlin et Garcia. B., t. 45, p. 3188 (1912).

(2) Haller et Guyot. Bl. 3e série, t. 31, p. 800 (1904). — Tschitschibabin. B., t. 44, p. 441 (1911).

posent à une détermination précise et, d'autre part, la réaction manque de généralité.

Nous avons alors songé à l'emploi de l'acide formique; on pouvait espérer que grâce à ses propriétés réductrices bien connues, il agirait sur les molécules en question pour les transformer en carbure avec départ d'acide carbonique.

Et de fait, nous avons constaté qu'il suffit de porter à l'ébullition une solution de triphénylcarbinol dans environ vingt fois son poids d'acide formique pur et cristallisable pour observer, en même temps qu'un dégagement régulier d'acide carbonique, la précipitation au sein du liquide de gouttelettes huileuses constituées par du triphénylméthane; la solution d'abord orangée se décolore peu à peu et en prolongeant l'ébullition, toute coloration disparaît. Le carbure formé cristallise par refroidissement; il est exempt de carbinol, car l'acide sulfurique concentré ne donne à son contact aucune coloration.

L'équation suivante traduit la réaction :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5—C—OH \\ C^6H^5 \end{matrix} + H-COOH = \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5—C—H \\ C^6H^5 \end{matrix} + CO^2 + H^2O$$

L'acide carbonique dégagé, préalablement débarrassé des vapeurs d'acide formique entraînées par barbottage dans l'acide sulfurique concentré, peut être recueilli et pesé avec la même précision que dans une analyse organique, et le dosage effectué sur un gramme de substance environ nous a montré que la réduction est rigoureusement quantitative.

Il devenait dès lors intéressant de généraliser cette réaction.

Dans ce but, nous avons étudié l'action de l'acide formique sur un certain nombre d'homologues et de dérivés substitués du triphénylcarbinol.

Après avoir reconnu que tous ces composés se réduisent quantitativement par simple ébullition avec vingt fois leur poids d'acide formique cristallisable, nous nous sommes adressé à des molécules plus complexes, telles que le diphénylène - phénylcarbinol, l'α -naphtyl - diphénylcarbinol, le phényl-xanthydrol et plusieurs de leurs homologues.

Mais ici, la réduction n'est plus quantitative : les proportions d'acide carbonique recueillies restent toujours très inférieures à celles prévues par la théorie quelles que soient les conditions de température, de concentration, etc., dans lesquelles on opère.

Nous aurions renoncé à généraliser notre méthode si une circonstance toute fortuite ne nous avait pleinement favorisé.

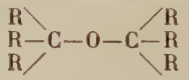
Nous avons en effet constaté que si l'on fait usage d'acide formique préalablement additionné de formiate de soude, la quantité d'acide carbonique recueillie est bien plus considérable; elle croît rapidement avec la proportion de formiate alcalin et se limite à la quantité théoriquement prévue par l'équation de réduction. Ce seul fait indique nettement que l'acide carbonique dégagé ne provient pas d'une décomposition du sel alcalin; nous nous sommes du reste assuré par des essais « à blanc » qu'il n'y a pas trace de formation de ce gaz aux dépens du formiate dans les conditions de nos expériences.

Il est bien difficile d'expliquer le rôle du formiate de soude; il ne semble pas agir comme catalyseur puisque la réaction, pour être intégrale, en exige une notable proportion. Il n'intervient pas non plus par le seul fait qu'il élève le point d'ébullition du réactif, car des essais effectués en tubes scellés, à la même température et avec de l'acide formique pur ne nous ont pas donné de résultats satisfaisants. Enfin, il résulte de nos expériences que le formiate de soude peut être remplacé par d'autres formiates métalliques et même par du sulfate de soude.

Dans le but de pénétrer plus avant dans le mécanisme de ce phénomène, nous avons repris l'étude de l'action de l'acide formique pur sur les carbinols qui ne se réduisent quantitativement qu'en présence de formiate.

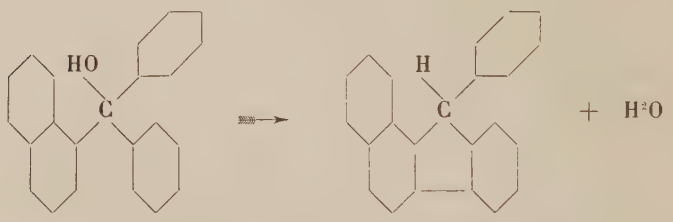
Pour certains d'entre eux, tels que le diphénylène-phénylcarbinol et ses homologues, nous avons constaté que l'acide formique cristallisable agit déjà à froid pour donner naissance à des produits amorphes qui semblent résulter, d'après l'analyse, de l'élimination d'une molécule d'eau entre deux molécules de carbinol. Comme, d'autre part, l'acide sulfurique concentré dissout ces produits

avec la même coloration que le carbinol primitif et régénère ce carbinol par dilution avec l'eau, il est probable que nous nous trouvons en présence d'éthers-oxydes du type :



Or, ces composés n'ont aucune action oxydante sur l'acide formique ainsi que nous nous en sommes assuré par des expériences directes, et leur présence explique le faible rendement observé dans nos déterminations.

C'est encore un phénomène de déshydratation que l'on observe avec l'α-naphtyl-diphénylcarbinol, mais ici les résultats obtenus sont plus précis : le produit formé est parfaitement cristallisé et son analyse montre que nous avons affaire à un carbure dérivant du carbinol primitif par perte d'une molécule d'eau. Ce carbure, qui est évidemment sans action sur l'acide formique, n'est autre que le phénylchrysofluorène déjà obtenu par M. Ullmann et M^lle Winigradoff en traitant l'α-naphtyl-diphénylcarbinol par différents réactifs (1).



Pour remédier à l'action déshydratante de l'acide formique, nous avions bien songé à le diluer légèrement, mais cette action persiste encore avec un acide à 5 % d'eau et si l'on dilue davantage, on n'observe plus aucune réaction.

Il nous faut en conclure que le formiate de soude agit en diluant l'acide dont il atténue le pouvoir déshydratant, tout en lui conservant ses propriétés réductrices.

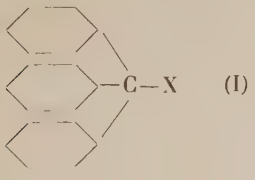
Toutefois, cette interprétation n'est pas satisfaisante dans le cas du phényl-xanthydrol et de ses homologues :

(1) Ullmann et M^lle Mourawiew Winigradoff. B., t. 38, p. 2214 (1905).

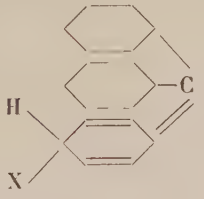
l'acide formique n'agit pas à froid sur ces molécules. A la température d'ébullition, on observe une réduction normale mais incomplète, même en présence d'un très large excès de réducteur et par une ébullition très prolongée; on retrouve à côté du produit de réduction, une certaine quantité du carbinol primitif qui, soumis à son tour à l'action de l'acide formique, conduit aux mêmes résultats : la réaction est donc ici limitée. Or, l'addition de formiate de soude à l'acide formique permet une réduction rigoureusement quantitative de ces composés; la nature intime de cette action reste obscure.

Quoi qu'il en soit, il est probable que la réduction des carbinols est précédée de la formation de combinaisons intermédiaires de ces carbinols avec l'acide formique, combinaisons que nous n'avons pu saisir, il est vrai (1), mais dont l'existence n'est pas douteuse; elle est prouvée par les colorations intenses que manifestent les carbinols au contact de l'acide formique et qui disparaissent lorsque la réduction est complète.

Nous avions cru tout d'abord trouver dans ce fait une explication fort simple de l'action du formiate de soude. Les recherches de Kehrmann, de Gomberg, etc., ont en effet montré que les triarylcarbinols se dissolvent dans les acides en donnant naissance à deux catégories de sels : des sels incolores à structure benzénoïde (I) et des sels colorés à structure quinoïdique (II) :



(I)



(II)

et l'on admet dans les solutions acides, l'existence des deux formes tautomères dans des proportions qui semblent

(1) Toutes les tentatives effectuées dans ce but : action de l'acide formique à froid sur le triphénylcarbinol, action du formiate d'argent sur le triphénylchlorométhane en différents milieux, sont restées sans résultat.

dépendre de la température, de la concentration, de la *présence de certains sels dissous*, etc. Comme il est évident qu'une seule des deux formes est susceptible de se réduire au contact de l'acide formique, l'action du formiate de soude s'expliquerait très simplement : il romprait l'équi libre entre les deux formes au profit de la forme réductible dont la proportion augmenterait avec l'addition de formiate; pour une quantité suffisante de ce sel, le carbinol existerait intégralement sous la forme réductible.

En l'absence de formiate, l'acide ne réduirait le carbinol que dans la proportion où ce dernier existe sous la forme de sel réductible et agirait par ses propriétés déshydratantes sur l'autre forme en donnant naissance aux produits de déshydratation dont nous signalions plus haut l'existence.

Certaines observations sont cependant en désaccord avec cette interprétation : le diphénylène-phénylcarbinol et ses homologues par exemple, qui se dissolvent avec une coloration intense dans l'acide formique pur, sans toutefois se réduire complètement, ne manifestent aucune coloration au sein de l'acide formique additionné de formiate de soude, c'est-à-dire dans les conditions où ils subissent une réduction intégrale.

Il faudrait en conclure que la forme réductible est la forme incolore, conclusion évidemment inadmissible, puisque dans tous les autres cas la réduction est accompagnée de la décoloration complète de la liqueur.

Nous avons de suite songé à appliquer notre réaction aux colorants aminés du triphénylméthane; la question présentait un certain intérêt, tant pour le dosage de ces composés que pour nous permettre d'apporter quelqu'argument en faveur de leur constitution.

Des essais qualitatifs effectués avec de la rosaniline nous ont montré que cette substance se réduit déjà notablement par simple ébullition avec de l'acide formique pur et que l'emploi d'acide additionné de formiate de soude conduit à une réduction rapide et complète du colorant.

Toutefois, pour éviter les complications qui résultent de la formation d'amides formiques, nous avons préféré n'envisager que le cas plus simple des bases à fonction

amine tertiaire. Nos essais ont porté sur le vert malachite et le violet hexaméthylé.

L'acide formique pur et bouillant ne réduit ces composés que dans une faible proportion; additionné de formiate de soude, il donne des résultats tout à fait inattendus.

Si l'on considère, par exemple, le cas du violet hexaméthylé, la quantité d'acide carbonique dégagée croît avec la proportion de formiate alcalin, dépasse celle prévue par l'équation normale de réduction et se limite au double de cette quantité.

L'étude des produits formés dans la réaction permet d'expliquer facilement cette anomalie : en présence d'une quantité suffisante de formiate de soude, il se forme uniquement de la diméthylaniline et du para-tétra-méthyl-diamido-diphénylméthane en proportions équimoléculaires; avec une quantité moindre, on constate en outre la présence d'hexaméthyl-triamido-triphénylméthane.

On peut en conclure que le colorant se réduit tout d'abord normalement, mais que la leucobase primitivement formée subit à son tour l'action du réducteur et se scinde conformément à l'équation globale :

$$R^2N-C^6H^4\diagdown \qquad\qquad R^2N-C^6H^4\diagdown$$
$$R^2N-C^6H^4-C-H+H-COOH= \qquad CH^2+C^6H^5-NR^2+CO^2$$
$$R^2N-C^6H^4\diagup \qquad\qquad R^2N-C^6H^4\diagup$$

Et de fait, lorsqu'on soumet à l'action de l'acide formique additionné de formiate de soude de l'hexaméthyl-triamido-triphénylméthane pur, ce composé se réduit quantitativement dans le sens indiqué.

Ce phénomène si inattendu de scission et de réduction d'une leucobase peut s'expliquer par la formation intermédiaire d'hydrol :

$$R^2N-C^6H^4\diagdown \qquad\qquad R^2N-C^6H^4\diagdown$$
$$R^2N-C^6H^4-C-H \;+\; H^2O \;=\; \qquad CH-OH \;+\; C^6H^5-NR^2$$
$$R^2N-C^6H^4\diagup \qquad\qquad R^2N-C^6H^4\diagup$$

suivie de la réduction de cet hydrol :

$$R^2N-C^6H^4\diagdown \qquad\qquad R^2N-C^6H^4\diagdown$$
$$\qquad CH-OH + H-COOH = \qquad CH^2 + CO^2 + H^2O$$
$$R^2N-C^6H^4\diagup \qquad\qquad R^2N-C^6H^4\diagup$$

A l'appui de cette hypothèse, nous avons constaté que le tétraméthyl-diamido-benzhydrol se réduit quantitativement en tétraméthyl-diamido-diphénylméthane avec l'aide du formiate de soude.

La constitution des colorants du triphénylméthane a fait l'objet de très nombreuses recherches et est encore aujourd'hui une des questions les plus discutées.

Sans vouloir intervenir dans cette discussion, nous tenons à faire remarquer que l'action de l'acide formique établit nettement *une parenté évidente et une continuité complète entre les colorants proprement dits et les carbinols dépourvus de tout auxochrome : il n'existe entre ces deux groupes de composés qu'une différence dans les aptitudes réactionnelles, différence que l'on peut attribuer à la basicité plus ou moins prononcée de ces molécules et qui se traduit par une facilité de réduction variable d'un terme à l'autre.*

Notre travail était en pleine exécution et nous avions déjà publié une première note aux « Comptes rendus » (1) lorsque parut dans le « Bulletin de la Société chimique allemande » un mémoire de MM. Kauffmann et Pannwitz sur le même sujet (2). Les conditions particulières dans lesquelles ont opéré ces auteurs les ont empêché de reconnaître la généralité de la réaction et son caractère quantitatif. Ils se sont du reste limités à l'examen de quelques termes.

Nomenclature. — Nous n'avons rencontré aucune difficulté pour dénommer les quelques produits nouveaux que nous avons eu l'occasion de préparer au cours de nos recherches; il nous a suffi d'adopter la nomenclature officielle employée dans la dernière édition du « Lexikon » de Richter (3); elle ne prête à aucune confusion.

Le présent travail a été exécuté entièrement au Laboratoire de Chimie tinctoriale de la Faculté des Sciences de Nancy, sous la direction de notre Maître, M. le profes-

---

(1) A. Guyot et A. Kovache. C. R., t. 154, p. 121, 15 janvier 1912.

(2) Kauffmann et Pannwitz. B., t. 45, p. 766, 30 mars 1912.

(3) *Lexikon der Kohlenstoff-Verbindungen*, 3e édit. (1910-1912).

seur A. Guyot, qui ne s'est jamais lassé de nous prodiguer ses savants conseils.

C'est pour nous un devoir bien agréable à remplir que d'exprimer ici à notre bienveillant Maître, nos sentiments les plus sincères de profonde et respectueuse reconnaissance.

GÉNÉRALITÉS

Préparation des Carbinols

La plupart des carbinols examinés au cours de nos recherches ont été préparés par condensation des dérivés organo-magnésiens avec les éthers-sels ou les cétones; un grand nombre avaient déjà été obtenus par d'autres auteurs et il a suffi de nous reporter aux mémoires originaux pour les reproduire sans difficultés. Quelques termes seulement sont nouveaux, nous en donnons la description au cours de ce travail.

Lorsqu'un même carbinol peut s'obtenir indifféremment à partir d'un éther-sel ou d'une cétone, nous avons reconnu qu'il est en général préférable de s'adresser à la cétone : la réaction est plus nette, le carbinol cristallise plus facilement et le rendement est meilleur.

Réactifs

L'acide formique dont nous avons fait usage est de l'acide pur cristallisable du commerce, de densité 1,22. Nous nous sommes assuré qu'il est exempt de traces d'acides minéraux.

Il est essentiel qu'il soit anhydre car ses propriétés réductrices disparaissent dès qu'il renferme 4 à 5 % d'eau. Pour obvier à cette cause d'erreur, nous avons employé

dans nos expériences un grand excès d'acide formique : 30 cmc. pour un gramme de carbinol; avec de telles proportions, l'eau formée dans la réaction ne dilue pas suffisamment l'acide pour entraver son pouvoir réducteur.

C'est sans doute pour avoir négligé cette précaution que MM. Kauffmann et Pannwitz (1) n'ont jamais observé de réduction quantitative.

Pour la même raison, le formiate de soude utilisé dans un grand nombre de nos essais doit être anhydre.

Dosage de l'Acide carbonique dégagé au cours des réductions

Nous avons dosé l'acide carbonique dégagé lors de la réduction des carbinols par pesée directe et après l'avoir débarrassé des vapeurs d'acide formique entraînées par barbottage dans l'acide sulfurique concentré.

L'appareil qui nous a servi se compose d'un rectificateur de 100 cmc. environ, dont la tubulure latérale est entourée d'un manchon dans lequel on peut faire circuler de l'eau froide. Le ballon est incliné de telle façon que l'acide formique condensé dans la tubulure latérale reflue vers la panse du récipient. Un bouchon de caoutchouc traversé par un tube plongeant jusqu'au fond du ballon en ferme le col; la partie de ce tube qui émerge du bouchon est pourvue d'un robinet.

L'extrémité libre de la branche latérale faisant office de réfrigérant à reflux est reliée :

1° à un tube de Liebig renfermant de l'acide sulfurique concentré, suivi d'un tube en U contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique; ces deux appareils sont destinés à retenir l'acide formique entraîné par le courant gazeux.

(1) Kauffmann et Pannwitz. B., t. 45, p. 766 (1912).

2° à un second tube de Liebig renfermant une solution de potasse caustique à 50 %, suivi d'un tube en U contenant des fragments de potasse caustique; ces appareils qui font suite aux précédents fixent l'acide carbonique.

Enfin, un tube témoin renfermant aussi des fragments de potasse caustique termine l'appareil; son poids doit rester constant.

On introduit dans le ballon une quantité exactement pesée (environ un gramme) du carbinol à examiner, 30 cmc. d'acide formique et un petit fragment de brique siliceuse. On porte le liquide à l'ébullition jusqu'à décoloration complète de la solution, puis on balaye l'appareil par un courant d'air pur et sec.

Si l'on fait usage d'acide formique additionné de formiate de soude, il convient de n'ajouter l'acide à la substance qu'après avoir mêlé celle-ci dans le ballon même au formiate alcalin dont la quantité varie de 8 à 25 gr. pour 30 cmc. d'acide formique, selon les essais; d'autre part, la viscosité du liquide entraînant souvent la rupture du ballon, il est prudent de chauffer celui-ci au bain de sable; enfin pour éviter l'obstruction du tube plongeant, on le fera seulement affleurer la surface du liquide.

Nous nous sommes assuré par des essais « à blanc » effectués tant avec de l'acide formique pur qu'avec le même acide additionné de formiate de soude dans les proportions utilisées pour nos expériences, que l'acide formique est intégralement retenu par le réfrigérant et les tubes à acide sulfurique et que l'ébullition du mélange ne donne lieu à aucun dégagement d'acide carbonique.

CHAPITRE PREMIER

Groupe du Triphénylcarbinol

Triphénylcarbinol ou α—oxy-Triphénylméthane

$$\begin{matrix} C^6H^5 \diagdown \\ C^6H^5 - C - OH \\ C^6H^5 \diagup \end{matrix}$$

La préparation de ce produit est classique.

L'échantillon qui nous a servi fut obtenu par action du bromure de phényl-magnésium sur la benzophénone.

DOSAGES D'ACIDE CARBONIQUE

1 gr. 7549 de substance, après une heure d'ébullition avec 30 cmc. d'H.-COOH, ont donné 0 gr. 2966 de CO^2, soit 99.8 % de la théorie.

1 gr 7006 de substance ont fourni, dans des conditions identiques, 0 gr. 2869 de CO^2, soit 99.6 % de la théorie.

En étendant la solution formique décolorée de trois fois son volume d'eau, le triphénylméthane formé se précipite intégralement et cristallise aussitôt. Le produit est très pur et se dépose de sa solution dans l'alcool bouillant en aiguilles blanches fondant à 92°, point de fusion indiqué par les auteurs.

α—Oxy—2—Méthyl-Triphénylméthane

$$\begin{matrix} 2.\ CH^3 - C^6H^4 \diagdown \\ C^6H^5 - C - OH \\ C^6H^5 \diagup \end{matrix}$$

Nous avons préparé cette substance par action du bromure d'ortho-tolyl-magnésium sur la benzophénone

selon la méthode décrite par Acrée (1). Purifié par cristallisation dans un mélange d'éther et de ligroïne, ce carbinol fond à 98° ; les acides sulfurique et formique concentrés le dissolvent tous deux en jaune orangé.

Par ébullition avec vingt fois son poids d'acide formique, il est intégralement réduit ; la liqueur conserve cependant une faible coloration brune.

DOSAGE D'ACIDE CARBONIQUE

0 gr. 9876 de substance, après 2 heures et demie d'ébullition avec 30 cmc. d'H-COOH, ont donné 0 gr. 1572 de CO^2, soit 99,2 % de la théorie.

Pour extraire le carbure formé, on étend d'eau et épuise à l'éther ; la solution éthérée lavée à l'eau puis au carbonate de soude abandonne par évaporation le triphénylméthane ortho-méthylé qui se dépose de l'alcool méthylique bouillant en petits cristaux fondant à 82° comme l'indiquent Bistrzycki et Gyr (2).

α-Oxy—4—Méthyl—Triphénylméthane

Ce carbinol, isomère du précédent, fut préparé d'après les indications d'Acrée, par action du bromure de paratolyl-magnésium sur la benzophénone (1). Après cristallisations répétées dans un mélange d'éther et de ligroïne, il se présente sous forme d'octaèdres fusibles à 73° et solubles en jaune verdâtre dans les acides sulfurique et formique concentrés.

Une ébullition de deux heures avec vingt fois son poids d'acide formique suffit à le réduire quantitativement.

DOSAGE D'ACIDE CARBONIQUE

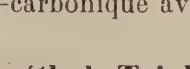
0 gr. 8860 de substance, après 3 heures d'ébullition avec 30 cmc. d'H-COOH, ont donné 0 gr. 1411 de CO^2, soit 99,2 % de la théorie.

---

(1) Acrée. B., t. 37, p. 993 (1904).
(2) Bistrzycki et Gyr. B., t. 37, p. 1249 (1904).

Le carbure formé cristallise de l'alcool bouillant en petites aiguilles fondant à 72° ; Bistrzycki et Gyr lui attribuent le point de fusion 69-70° (1), Fischer : 71° (2). Nos observations confirment celles de M. Guyot qui l'a obtenu fondant à 72° par distillation de l'acide para-tolyl-diphénylméthane-ortho-carbonique avec la baryte (3).

α—Oxy—4—4'—Diméthyl—Triphénylméthane



Nous avons obtenu ce composé en faisant réagir le bromure de para-tolyl-magnésium sur le benzoate d'éthyle (Gomberg) (4). Il se dépose de sa solution éthérée additionnée de ligroïne en jolis octaèdres fusibles à 80° et solubles en jaune verdâtre dans les acides sulfurique et formique.

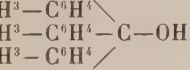
Il est intégralement réduit par deux heures d'ébullition avec vingt fois son poids d'acide formique cristallisable.

DOSAGE D'ACIDE CARBONIQUE

1 gr. 0612 de substance, après deux heures d'ébullition avec 30 cmc. d'H-COOH, ont donné 0 gr. 1622 de CO^2, soit 99,4 % de la théorie.

Le 4-4'-diméthyl-triphénylméthane qu'on obtient ainsi cristallise dans l'alcool méthylique en petites aiguilles fondant à 52°, point de fusion observé par M. Guyot (3) ; Kliegl qui l'a obtenu par condensation de la benzaldéhyde avec le toluène indique 54° (5).

α—Oxy—4—4'—4"—Triméthyl—Triphénylméthane



(1) Bistrzycki et Gyr. B., t. 37, p. 658 (1904).
(2) Fischer. A., t. 194, p. 263 (1878).
(3) Guyot. Bl., 3e série, t. 17, p. 974 et 979 (1897).
(4) Gomberg. B., t. 37, p. 1631 (1904).
(5) Kliegl. B., t. 38, p. 85 (1905).

Ce carbinol a déjà été préparé par Mothwurf, par condensation du para-toluylate de méthyle avec le bromure de phényl-magnésium (1). Cependant, d'après les indications mêmes de l'auteur, le produit brut de la réaction est une huile incristallisable d'où il est difficile d'isoler le carbinol pur.

Nous avons au contraire obtenu ce composé avec un rendement de 57 % en produit pur, en remplaçant le para-toluylate de méthyle par la dipara-tolyl-cétone. Après cristallisations répétées dans un mélange d'éther et de ligroïne, le tripara-tolylcarbinol se présente en gros prismes incolores et transparents fusibles à 96° et solubles en jaune verdâtre dans les acides sulfurique et formique concentrés.

Trois heures d'ébullition avec vingt fois son poids d'acide formique sont nécessaires pour le réduire quantitativement.

DOSAGE D'ACIDE CARBONIQUE

0 gr. 9532 de substance, après 3 heures d'ébullition avec 30 cmc. d'H-COOH, ont donné 0 gr. 1380 de CO^2, soit 99,4 % de la théorie.

Le carbure formé distillé à 225-230° sous 15 $^m/^m$, reste facilement en surfusion et fond à 63°, point de fusion indiqué par Gomberg et Tousley (2). Il semble donc que le point de fusion 53-54° indiqué par Mothwurf (1) correspond à un produit insuffisamment purifié.

α-Oxy-2-Chloro-Triphénylméthane

$$2\ \ Cl-C^6H^4\diagdown$$
$$C^6H^5-C-OH$$
$$C^6H^5\diagup$$

Ce composé fut préparé d'après les indications de Tschitschibabin (action du bromure de phényl-magnésium

---

(1) Mothwurf. B., t. 37, p. 3153 (1904).

(2) Gomberg et Tousley. B., t. 35, p. 2399 (1902), et C., 1905, t. 1, p. 175.

sur l'ortho-chloro-benzoate de méthyle (1). Il se dépose de ses solutions dans l'acide acétique en petits cristaux fusibles à 92° et solubles en jaune dans les acides sulfurique et formique concentrés.

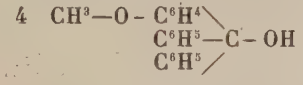
Il est intégralement réduit après trois heures d'ébullition avec vingt fois son poids d'acide formique.

DOSAGE D'ACIDE CARBONIQUE

0 gr. 9585 de substance, après 3 heures d'ébullition avec 30 cmc. d'H-COOH, ont donné 0 gr. 1429 de CO^2, soit 99,7 % de la théorie.

L'ortho-chloro-triphénylméthane ainsi obtenu se dépose par refroidissement de la solution formique en petits cristaux incolores; recristallisé dans l'alcool dilué, il fond à 77° comme l'indique Tschitschibabin (1).

α—Oxy—4—Méthoxy—Triphénylméthane



Ce carbinol, que nous avons préparé avec un rendement de 60 % par condensation de la benzophénone avec le bromure de para-méthoxy-phényl-magnésium, se dépose de sa solution éthérée additionnée de ligroïne en petits cristaux fondant à 84°.

Le para-méthoxy-triphényl carbinol semble exister sous deux modifications : en effet, nous l'avons d'abord obtenu après une série de cristallisations fondant nettement à 61° comme l'indiquent Baeyer et Villiger (2); puis, par une dernière purification, le produit s'est déposé en cristaux d'un tout autre aspect et le point de fusion est brusquement monté à 84°, point de fusion observé pour la première fois par Bistrzycki et Herbst (3) et confirmé depuis par Baeyer et Villiger (4).

(1) Tschitschibabin. B., t. 44, p. 453 (1911).
(2) Baeyer et Villiger. B., t. 35, p. 3027 (1902).
(3) Bistrzycki et Herbst. B., t. 35, p. 3137 (1902).
(4) Baeyer et Villiger. B., t. 36, p. 2789 (1903).

Les acides sulfurique et formique dissolvent tous deux ce carbinol en orangé ;il est intégralement réduit par trois heures d'ébullition avec vingt fois son poids d'acide formique.

DOSAGE D'ACIDE CARBONIQUE

0 gr. 8207 de substance, après 3 heures d'ébullition avec 30 cmc. d'H-COOH, ont donné 0 gr. 1237 de CO^2, soit 99,3 % de la théorie.

Le para-méthoxy-triphénylméthane obtenu fond à 61° après cristallisation dans l'alcool (Bistrzycki et Herbst (1).

α—Oxy—3—Nitro—Triphénylméthane

Nous avons préparé ce carbinol par la méthode décrite par Tschacher (2); le procédé consiste à condenser la méta-nitro-benzaldéhyde avec le benzène, en présence d'acide sulfurique concentré; on obtient ainsi le méta-nitro-triphénylméthane qu'on transforme en carbinol en passant successivement par l'intermédiaire de ses éthers bromhydrique et acétique. Le rendement est très médiocre.

Le méta-nitro-triphénylcarbinol cristallise dans l'acide acétique dilué et fond à 75°; les acides sulfurique et formique concentrés le dissolvent tous deux en jaune. Il est intégralement réduit après quatre heures d'ébullition avec vingt fois son poids d'acide formique.

DOSAGES D'ACIDE CARBONIQUE

0 gr. 4787 de substance, après 4 heures d'ébullition avec 30 cmc. d'H-COOH, ont donné 0 gr. 0680 de CO^2, soit 98,5 % de la théorie.

0 gr. 8595 de substance ont fourni, dans des conditions identiques, 0 gr. 1228 de CO^2, soit 99 % de la théorie.

Le m-nitro-triphénylméthane ainsi obtenu se dépose de sa solution éthérée en octaèdres fondant à 90°; nous

(1) Bistrzycki et Herbst. B., t. 35, p. 3137 (1902).

(2) Tschacher. B., t. 21, p. 188 (1888).

l'avons identifié avec le dérivé obtenu par condensation de la m-nitro-benzaldéhyde avec le benzène.

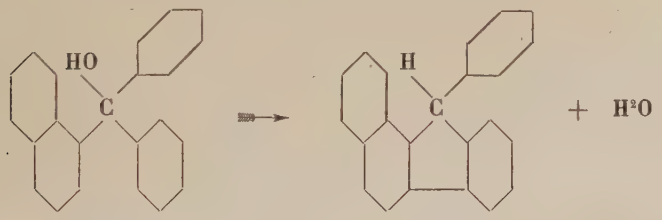
α—Oxy—1—Naptyl—Diphénylméthane

1 $C^{10}H^{7}$
$C^{6}H^{5}—C—OH$
$C^{6}H^{5}$

Nous avons préparé ce composé en faisant réagir le bromure d'α-naphtyl-magnésium sur la benzophénone, d'après les indications d'Acrée. (1).

Il se dépose de sa solution éthérée additionnée de ligroïne en beaux prismes incolores fondant à 134°, solubles en vert dans l'acide sulfurique concentré.

M. Ullmann et Mlle Winigradoff, qui ont repris l'étude de ce produit (2), signalent qu'il perd avec la plus grande facilité une molécule d'eau au contact de déshydratants relativement peu énergiques tels que l'acide acétique additionné d'acide chlorhydrique, et se transforme en phényl-chrysofluorène conformément à l'équation :



La constitution de ce carbure n'est pas douteuse : les auteurs précités l'ayant reproduit par condensation du bromure de phényl-magnésium avec la chrysofluorénone et réduction du carbinol ainsi obtenu.

Il était intéressant de rechercher si l'acide formique, dont les propriétés déshydratantes sont assez énergiques, n'agirait pas de la même façon. Et de fait, si l'on abandonne à la température du laboratoire une solution

(1) Acrée. B., t. 37, p. 627 (1904).

(2) Ullmann et Mlle Mourawiew Winigradoff. B., t. 38, page 2214 (1905).

d'α-naphtyl-diphénylcarbinol dans l'acide formique, la liqueur primitivement verte brunit rapidement et se remplit de petits cristaux brillants; après recristallisation dans l'alcool, le nouveau composé se présente sous forme de fines aiguilles fondant à 196°, point de fusion du phénylchrysofluorène. Il en possède également la composition ainsi que le montrent les analyses suivantes :

ANALYSES

1° 0,2653 gr. de subst. ont donné 0,9159 gr. de CO^2 et 0,1340 gr. d'H^2O
2° 0,2463 — — 0,8512 — — 0,1225 —

	Calculé pour $C^{23}H^{16}$	Trouvé 1.	Trouvé 2.
C °/₀	94,52	94,15	94,26
H °/₀	5,48	5,65	5,56

D'après ces résultats, il était donc à prévoir que la proportion d'acide carbonique dégagée lors des dosages serait nulle ou du moins très inférieure à la quantité théorique; l'expérience a justifié nos prévisions :

DOSAGE D'ACIDE CARBONIQUE

1 gr. 2303 de carbinol, après 2 heures d'ébullition avec 30 cmc. d'H-COOH, ont donné 0 gr. 0406 de CO^2, soit 23,8 % de la théorie.

Nous avons alors songé à répéter ce dosage en employant de l'acide formique additionné de formiate de soude; ce mélange, comme nous l'avons fait remarquer dans l'introduction, nous ayant toujours donné des résultats satisfaisants dans le cas où la réduction par l'acide formique pur est incomplète.

DOSAGES D'ACIDE CARBONIQUE

Poids de carbinol	H-COOH	H-COONa	Durée d'ébullition	CO^2 trouvé	CO^2 °/°
1,2303 gr.	30 cmc.	0 gr.	2 h.	0,0406	23,8
1,0681 —	30 —	8 —	3 -	0,1417	93,4
0,7235 —	30 —	10 —	3 -	0,0978	95,2
0,8764 —	30 —	12 —	3 -	0,1236	99,4

Ici encore, l'influence favorable du formiate de soude est manifeste.

En observant les conditions du dernier essai, le carbure se dépose cristallisé au sein du liquide bouillant, dans le cours même de la réduction. Après recristallisation dans l'alcool, il se présente en belles aiguilles fondant à 150°, comme l'indique Acrée (1).

(1) Acrée. B., t. 37, p. 627 (1904).

CHAPITRE II

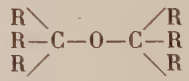
Groupe du Diphénylène-phénylcarbinol

Tous les carbinols de cette série ont été préparés par action des dérivés organo-magnésiens sur la fluorénone.

Bien que ne différant pas sensiblement dans leurs propriétés générales des triphénylcarbinols déjà étudiés, ils se comportent cependant d'une façon anormale vis-à-vis de l'acide formique : la quantité d'acide carbonique recueillie lors des dosages est très inférieure à celle exigée par la théorie.

On en trouve l'explication dans le fait que ces carbinols se transforment déjà à froid au contact de l'acide formique cristallisable, sans dégagement gazeux, en produits amorphes sur lesquels l'acide formique n'a plus d'action.

Autant qu'il est possible de conclure d'analyses faites sur de tels produits, ces composés résultent de l'élimination d'une molécule d'eau entre deux molécules de carbinol et sont vraisemblablement des éthers-oxydes de la forme :

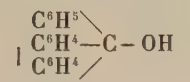


Le fait qu'ils se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré avec la même coloration que le carbinol primitif et que leur solution sulfurique étendue d'eau régénère ce carbinol, vient encore à l'appui de cette hypothèse.

Quoi qu'il en soit, l'addition de formiate de soude à l'acide formique empêche complètement la formation de ces produits et conduit quantitativement aux carbures méthaniques correspondants.

Il est à remarquer que ces carbinols qui se dissolvent dans l'acide formique cristallisable avec une coloration analogue à celle qu'ils donnent au contact de l'acide sulfurique concentré, se dissolvent sans aucune coloration dans l'acide formique additionné de formiate alcalin.

Diphénylène—Phénylcarbinol ou 9—Oxy—9—Phényl—Fluorène



Nous avons préparé ce composé en faisant réagir le bromure de phényl-magnésium sur la fluorénone, d'après les indications d'Ullmann et Wurstemberger (1). Il se dépose de sa solution éthérée additionnée de ligroïne en superbes prismes fusibles à 107°, solubles en brun dans l'acide sulfurique concentré.

a) **Action de l'acide formique à froid.**

Le diphénylène-phénylcarbinol se dissout facilement dans l'acide formique cristallisable en donnant une solution rose et limpide. A la température ordinaire et après peu de temps, la liqueur commence à se troubler, puis elle se décolore partiellement et on observe la formation d'un abondant précipité.

Pour étudier de plus près cette réaction, nous avons abandonné à la température du laboratoire, dans un vase muni d'un manomètre à mercure, une dissolution de 10 grammes de carbinol dans 300 cmc. d'acide formique. Après huit jours de repos, le manomètre n'accuse aucune pression; on essore le précipité formé, le lave à l'acide formique puis à l'eau froide.

Après de nombreux essais de cristallisation dans les dissolvants les plus variés, nous l'avons purifié de la façon suivante, en mettant à profit son insolubilité dans l'alcool : à une solution acétonique du produit, on ajoute une quantité d'alcool telle qu'on ne précipite qu'une faible quan-

(1) Ullmann et Wurstemberger, B., t. 37, p. 73 (1904).

tité de substance. On essore et recueille le liquide essoré; la matière restant sur le filtre est négligée. On ajoute ensuite au filtrat une nouvelle quantité d'alcool insuffisante pour précipiter toute la substance dissoute; on essore à nouveau et obtient ainsi un produit blanc sur lequel on effectue une fois encore un traitement analogue. C'est le produit de cœur obtenu par cette méthode de précipitations fractionnées que nous avons examiné.

Il se présente sous forme d'une poudre blanche amorphe, se ramollissant vers 165-170°, très soluble dans l'acétone, le benzène et le sulfure de carbone, presqu'insoluble dans l'alcool même bouillant. Tous ces dissolvants l'abandonnent à l'état amorphe; d'autre part, il nous a été impossible de le purifier sans altération par distillation dans le vide.

L'acide formique pur ou additionné de formiate alcalin ainsi que la potasse alcoolique sont sans action sur ce composé.

Il n'en est pas de même de l'acide sulfurique : si l'on agite une solution benzénique du produit avec de l'acide sulfurique concentré, celui-ci se colore fortement en brun et abandonne par addition d'eau un précipité blanc qui cristallise facilement dans un mélange d'éther et de ligroïne; après quelques cristallisations, le produit obtenu fond à 107°, point de fusion du carbinol primitif dont il présente toutes les propriétés.

ANALYSES

1° 0,2271 gr. de subst. ont donné	0,7578 gr. de CO^2	et	0,1059 gr. d'H^2O
2° 0,2262	—	—	0,7535	—	—	0,1042	—
3° 0,1329	—	—	0,4451	—	—	0,0631	—
4° 0,1378	—	—	0,4599	—	—	0,0642	—

	Calculé pour $C^{38}H^{26}O$	Trouvé			
		1.	2.	3.	4.
C °/₀	91,56	91,01	90,86	91,34	91,02
H °/₀	5,22	5,21	5,15	5,31	5,21

Ces résultats sont bien d'accord avec les observations de Kliegl (1), qui décrit comme étant l'oxyde du 9-phényl-

(1) Kliegl. B., t. 38, p. 291 (1905).

fluorène, un produit également amorphe et de propriétés identiques obtenu en traitant une solution acétique de diphénylène-phénylcarbinol par l'acide sulfurique concentré.

D'après une communication toute récente de Gomberg (1), cet éther-oxyde serait au contraire bien cristallisé et fondrait à 232° ; il s'obtiendrait en traitant le chlorure du diphénylène-phénylcarbinol par l'oxyde de mercure.

b) **Action de l'acide formique bouillant.**

Si l'on chauffe une dissolution de diphénylène-phényl carbinol dans environ vingt fois son poids d'acide formique, on constate d'abord une coloration plus intense de la liqueur, puis vers 80°, la précipitation brusque d'une poudre blanchâtre qui s'agglomère et détermine des soubresauts lors de l'ébullition. Après quelques minutes, la solution est complètement décolorée. La réaction est accompagnée d'un dégagement gazeux, mais le poids d'acide carbonique recueilli est très inférieur à celui exigé par la théorie.

DOSAGES D'ACIDE CARBONIQUE

0 gr. 9606 de substance, après 3 heures d'ébullition avec 30 cmc. d'H-COOH, ont donné 0 gr. 0304 de CO^2, soit 18,5 % de la théorie.

0 gr. 9759 de substance ont fourni, dans les mêmes conditions, 0 gr. 0307 de CO^2, soit 18,4 % de la théorie.

Le produit formé se présente sous forme d'une masse vitreuse agglomérée par l'ébullition; malgré de nombreux traitements par différents solvants, nous ne sommes pas parvenu à retirer de cette substance la moindre trace de produit cristallisé. La formation d'acide carbonique fait cependant admettre la présence du carbure cherché, mais la résine qui l'accompagne s'oppose, comme nous le verrons plus loin, à toute cristallisation.

c) **Action de l'acide formique additionné de formiate de soude.**

Si l'on additionne l'acide formique d'une certaine quantité de formiate de soude, la proportion d'acide carboni-

(1) Gomberg, C., 1913, p. 1279.

que dégagée croît avec le poids de sel alcalin et atteint finalement la quantité théorique.

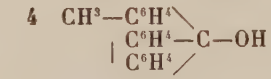
DOSAGES D'ACIDE CARBONIQUE

Poids de carbinol	H-COOH	H-COONa	Durée d'ébullition	CO^2 trouvé	CO^2 %
1° 0,9759 gr.	30 cmc.	0 gr.	3 h.	0,0307	18,4
2° 0,9517 —	30 —	2 —	3 h. 1/2	0,1410	86,8
3° 0,8530 —	30 —	5 —	3 h. 1/2	0,1413	97,1
4° 0,8542 —	30 —	8 —	3 h. 1/2	0,1456	99,9

Malgré la forte proportion d'acide carbonique recueillie dans l'essai n° 3, les traces de résine qui accompagnent encore le carbure formé suffisent à empêcher sa cristallisation. Dans le dosage n° 4, où la réduction est quantitative, la résine a complètement disparu et le carbure apparaît en fines aiguilles dans le cours même de la réduction.

Il fond à 145°, comme l'indiquent Ullmann et Wurstemberger (1). La belle fluorescence bleue observée par ces auteurs sur les solutions de ce carbure doit être attribuée à une impureté; nous ne l'avons constatée ni avec le carbure préparé au moyen de l'acide formique, ni avec le carbure préparé par la méthode de MM. Ullmann et Wurstemberger.

9—Oxy—9 (4—Méthyl—Phényl) Fluorène



Ce carbinol n'avait pas encore été préparé. Nous l'avons obtenu avec un rendement de 50 % en faisant réagir le bromure de para-tolyl-magnésium sur la fluorénone selon le mode opératoire adopté pour toutes les réactions du même genre.

Il se dépose de sa solution éthérée additionnée de ligroïne en cristaux incolores fondant à 85°, solubles en rouge dans l'acide sulfurique concentré.

---

(1) Ullmann et Wurstemberger. B., t. 37, p. 74 (1904).

ANALYSE

0,4772 gr. de subst. ont donné 1,5401 gr. de CO^2 et 0,2525 gr. d'H^2O

	Calculé pour $C^{20}H^{16}O$	Trouvé
C °/₀	88,23	88,02
H °/₀	5,88	5,92

a) **Action de l'acide formique à froid.**

On dissout 12 gr. de carbinol dans 300 cmc. d'acide formique et abandonne la liqueur rose obtenue à la température du laboratoire, dans un vase bien fermé. Après quinze jours, la solution devenue jaune a laissé déposer un abondant précipité que l'on essore et purifie de la même façon que le produit analogue obtenu avec le diphénylène-phénylcarbinol.

On obtient ainsi une poudre blanche, amorphe, se ramollissant vers 130° et jouissant des mêmes propriétés que son homologue précédemment décrit.

Les nombres trouvés à l'analyse ne concordent que très grossièrement avec ceux calculés pour l'éther-oxyde correspondant.

ANALYSES

1° 0,3152 gr. de subst. ont donné 1,0350 gr. de CO^2 et 0,1620 gr. d'H^2O
2° 0,2293 — — 0,7506 — — 0,1143 —

	Calculé pour $C^{40}H^{30}O$	Trouvé	
		1.	2.
C °/₀	91,25	89,55	89,28
H °/₀	5,70	5,48	5,57

b) **Action de l'acide formique bouillant.**

Par ébullition avec vingt fois son poids d'acide formique, le para-tolyl-diphénylène-carbinol n'est réduit que dans une faible proportion.

DOSAGE D'ACIDE CARBONIQUE

0 gr. 6747 de substance, après 2 heures d'ébullition avec 30 cmc. d'H-COOH, ont donné 0 gr. 0320 de CO^2, soit 29,3 % de la théorie.

Ici encore, le produit de la réaction se présente sous forme d'une masse résineuse de laquelle nous n'avons rien retiré de cristallisé.

c) **Action de l'acide formique additionné de formiate de soude.**

La proportion de formiate alcalin permettant la réduction quantitative de ce carbinol est la même que pour son homologue précédemment étudié.

DOSAGE D'ACIDE CARBONIQUE

0 gr. 8081 de substance, après 4 heures d'ébullition avec 30 cmc. d'H-COOH, additionné de 8 gr. d'H-COONa, ont donné 0 gr. 1308 de CO^2, soit 100 % de la théorie.

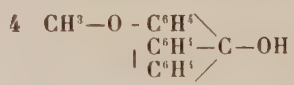
Le carbure formé se dépose cristallisé par refroidissement de la liqueur. L'alcool bouillant l'abandonne en belles aiguilles fondant à 124°. Hémiliam qui l'a préparé par condensation de l'alcool fluorénique avec le toluène, indique 128° (1).

ANALYSE

0,3457 gr. de subst. ont donné 1,1854 gr. de CO^2 et 0,1949 gr. d'H^2O

	Calculé pour $C^{20}H^{16}$	Trouvé
C °/₀	93,75	93,52
H °/₀	6,25	6,30

9-Oxy-9 (4-Méthoxy-Phényl) Fluorène



Ce carbinol n'avait pas encore été préparé. Nous l'avons obtenu avec un rendement de 65 %, en faisant réagir le bromure de para-méthoxy-phényl-magnésium sur la fluorénone.

Il se dépose de sa solution éthérée additionnée de ligroïne en beaux prismes incolores fondant à 86°, solubles en rouge intense dans l'acide sulfurique concentré.

(1) Hémiliam. B., t. 11, p. 203 (1878).

ANALYSE

0,3025 gr. de subst. ont donné 0,9249 gr. de CO^2 et 0,1503 gr. d'H^2O

	Calculé pour $C^{20}H^{16}O^2$	Trouvé
C °/₀	83,34	83,38
H °/₀	5,56	5,55

a) **Action de l'acide formique à froid.**

On dissout 12 grammes de carbinol dans 350 cmc. d'acide formique; la solution rouge intense ainsi obtenue est abandonnée à la température du laboratoire, dans un ballon muni d'un manomètre à mercure. Après quinze jours, la liqueur s'est décolorée et un volumineux précipité blanc s'est déposé. Le manomètre indique une pression notable; en balayant l'atmosphère du flacon par un courant d'air pur, on constate que le gaz sortant trouble l'eau de chaux. Le précipité formé est essoré et purifié par la méthode habituelle de précipitations fractionnées par l'alcool de ses solutions acétoniques.

On obtient ainsi une poudre blanche, amorphe, se ramollissant vers 190° et présentant les mêmes propriétés que les composés analogues déjà décrits; l'acide sulfurique concentré la dissout en rouge violacé et régénère le carbinol primitif.

Les nombres trouvés à l'analyse ne concordent que grossièrement avec ceux calculés pour la formule de l'éther-oxyde correspondant.

ANALYSES

1° 0,4052 gr. de subst. ont donné 1,2960 gr. de CO^2 et 0,1976 gr. d'H^2O
2° 0,2687 — — 0,8577 — — 0,1318 —

	Calculé pour $C^{40}H^{30}O^3$	Trouvé	
		1.	2.
C °/₀	86,02	87,23	87,06
H °/₀	5,37	5,45	5,48

Ce résultat s'explique si l'on remarque que la formation du produit est accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique qui correspond à une réduction du carbinol.

L'éther-oxyde serait donc souillé par une certaine quantité du dérivé de réduction que les moyens de purification employés sont impuissants à éliminer; la nature même de la substance s'oppose du reste à une purification plus complète.

b) **Action de l'acide formique bouillant.**

Par ébullition avec vingt fois son poids d'acide formique, le para-méthoxy-phényl-diphénylène-carbinol se réduit dans une proportion plus forte que les deux termes précédemment examinés, mais le produit formé est encore amorphe; toutefois, par de nombreux épuisements à l'alcool bouillant nous sommes parvenu à en extraire une faible quantité d'un composé parfaitement cristallisé, fondant à 119°, et que nous avons identifié avec le 9 (4-méthoxy-phényl) fluorène décrit plus loin.

DOSAGE D'ACIDE CARBONIQUE

0 gr. 7025 de substance, après 2 heures d'ébullition avec 30 cmc. d'H-COOH, ont donné 0 gr. 0505 de CO^2, soit 47 % de la théorie.

c) **Action de l'acide formique additionné de formiate de soude.**

Les proportions relatives de formiate et d'acide conduisant à une réduction quantitative du carbinol considéré sont celles déjà employées pour les molécules analogues précédemment examinées.

DOSAGES D'ACIDE CARBONIQUE

Poids de carbinol	H-COOH	H-COONa	Durée d'ébullition	CO^2 trouvé	CO^2 %
0,7025 gr.	30 cmc.	0 gr.	2 h.	0,0505	47,0
0,8618 —	30 —	2 —	3 -	0,1217	92,4
0,5563 —	30 —	6 —	3 -	0,0834	98.2
0,7914 —	30 —	8 —	3 -	0,1208	99,8

En observant les conditions du dernier essai, le dérivé de réduction se dépose cristallisé de la solution formique.

L'alcool bouillant l'abandonne en belles aiguilles fondant à 119°.

ANALYSE

0,4755 gr. de subst. ont donné 1,5336 gr. de CO^2 et 0,2530 gr. d'H^2O

	Calculé pour $C^{20}H^{16}O$	Trouvé
C °/₀	88,23	87,96
H °/₀	5,88	5,95

9—Oxy—9 (1—Naphtyl) Fluorène

1. $C^{10}H^7$
   C^6H^4—C—OH
   C^6H^4

Nous avons préparé ce carbinol en faisant réagir le bromure d'α-naphtyl-magnésium sur la fluorénone. (Ullmann et Wurstemberger) (1).

Il cristallise d'un mélange d'éther et de ligroïne en beaux prismes incolores fondant à 152°, solubles en vert intense dans l'acide sulfurique concentré.

a) Action de l'acide formique à froid.

L'α-naphtyl-diphénylène-carbinol est très difficilement soluble dans l'acide formique froid qui se colore en vert clair à son contact. Pour étudier l'action du réactif formique sur ce produit, nous avons opéré de la façon suivante : on pulvérise finement une certaine quantité du carbinol que l'on agite avec de l'acide formique; lorsque l'on juge le liquide saturé, on filtre et abandonne le filtrat dans un flacon bouché, à la température du laboratoire. Après huit jours, la solution s'est décolorée et a laissé déposer un précipité jaunâtre que l'on essore et purifie par la méthode habituelle. La faible solubilité du carbinol exige la mise en œuvre d'une grande quantité d'acide formique pour obtenir quelques grammes de cette substance.

Le produit purifié se présente sous forme d'une poudre amorphe, jaunâtre, se ramollissant vers 115-120°, facilement soluble dans l'acétone et la benzine, et très peu dans l'alcool même bouillant. L'acide sulfurique concentré la dissout en vert en régénérant le carbinol primitif.

(1) Ullmann et Wurstemberger. B., t. 38, p. 4108 (1905).

Les nombres trouvés à l'analyse ne concordent que grossièrement avec ceux calculés pour la formule de l'éther-oxyde correspondant.

ANALYSES

1° 0,1303 gr. de subst. ont donné 0,4459 gr. de CO^2 et 0,0640 gr. d'H^2O
2° 0,1546 — — 0,5283 — — 0,0773 —

	Calculé pour $C^{46}H^{30}O$	Trouvé 1.	Trouvé 2.
C %	92,31	93,33	93,19
H %	5,01	5,49	5,59

b) **Action de l'acide formique bouillant,**

Par ébullition avec vingt fois son poids d'acide formique l'α-naphtyl-diphénylène-carbinol est réduit dans de très fortes proportions.

DOSAGES D'ACIDE CARBONIQUE

0 gr. 9930 de substance, après 2 heures d'ébullition avec 30 cmc. d'H-COOH, ont donné 0 gr. 1239 de CO^2, soit 87,3 % de la théorie.

0 gr. 7388 de substance ont fourni, dans des conditions identiques, 0 gr. 0927 de CO^2, soit 87,9 % de la théorie.

Le produit formé dans ces conditions se présente encore sous forme d'une masse amorphe d'où nous n'avons rien pu retirer de cristallisé.

c) **Action de l'acide formique additionné de formiate de soude.**

L'α-naphtyl-diphénylène-carbinol se réduit intégralement par ébullition avec de l'acide formique additionné de formiate de soude dans les mêmes proportions que celles employées jusqu'ici.

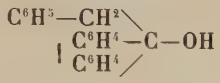
DOSAGE D'ACIDE CARBONIQUE

0 gr. 8474 de substance, après 3 heures d'ébullition avec 30 cmc. d'H-COOH, additionné de 8 gr. de H-COONa, ont donné 0 gr. 1196 de CO^2, soit 99,6 % de la théorie.

Le carbure formé se dépose cristallisé au cours de la réduction. L'alcool bouillant l'abandonne en fines aiguilles fondant à 113°. (Ullmann et Wurstemberger) (1).

(1) Ullmann et Wurstemberger. B. t. 38, p. 4108 (1905).

9—Oxy—9—Benzyl—Fluorène



Il nous a semblé intéressant de soumettre à l'action de l'acide formique un carbinol acyclique; nous avons choisi le benzyl-diphénylène-carbinol bien cristallisé et facilement accessible.

L'échantillon qui nous a servi fut obtenu par condensation du bromure de benzyl-magnésium avec la fluorénone, d'après les indications d'Ullmann et Wurstemberger (1).

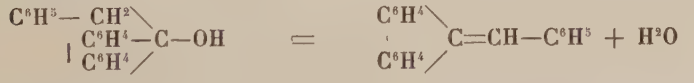
Il se dépose de sa solution éthérée additionnée de ligroïne en beaux cristaux efflorescents, fusibles à 139°.

L'acide formique le dissout facilement en donnant une liqueur incolore qui, portée à l'ébullition, se trouble et abandonne une huile jaune sans qu'on observe de dégagement gazeux.

Le produit formé cristallise par refroidissement; il se dépose de l'alcool bouillant en petites paillettes blanches fondant à 76°. Nous l'avons identifié avec le 9-benzylidène-fluorène déjà obtenu par Thiele, en condensant la benzaldéhyde avec le fluorène (2).

L'acide formique additionné de formiate alcalin agit dans le même sens, sans donner lieu à aucun dégagement d'acide carbonique.

Le réactif se comporte donc comme simple déshydratant conformément à l'équation :



L'action réductrice de l'acide formique semble bien caractéristique de la fonction arylcarbinol.

---

(1) Ullmann et Wurstemberger. B., t. 38, p. 4109 (1905).

(2) Thiele. C., t. 2, p. 961.

CHAPITRE III

Groupe du Phényl-Xanthydrol

Les carbinols examinés dans cette série furent préparés par action des dérivés organo-magnésiens sur la xanthone; plusieurs d'entre eux sont nouveaux.

Ils se dissolvent tous avec des colorations identiques dans les acides sulfurique et formique concentrés.

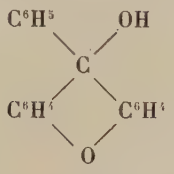
Comme nous l'avons déjà fait remarquer dans l'introduction du présent travail, ces composés ne se réduisent que partiellement par ébullition prolongée avec un excès d'acide formique et l'on retrouve, à côté du dérivé de réduction formé, une certaine quantité du carbinol primitif.

A la température ordinaire, l'acide formique n'agit pas sur les aryl-xanthydrols : on les retrouve inaltérés en précipitant par l'eau leur solution formique abandonnée longuement à la température du laboratoire.

Enfin, dans ce cas encore, l'emploi d'acide formique additionné de formiate de soude donne d'excellents résultats; la réduction devient quantitative et s'effectue très rapidement.

Contrairement à ce que l'on observe avec les carbinols fluoréniques, les xanthydrols se dissolvent dans l'acide formique pur et dans l'acide formique additionné de formiate alcalin avec les mêmes colorations.

Phényl—Xanthydrol
ou 9—Oxy—9—Phényl—Xanthène



Nous avons préparé ce composé par action du bromure de phényl-magnésium sur la xanthone, d'après les indications d'Ullmann et Engi (1).

Il cristallise dans le benzène en prismes incolores fondant à 159° et se dissout dans les acides sulfurique et formique concentrés en donnant des solutions orangées douées d'une belle fluorescence verte.

Si l'on porte à l'ébullition une dissolution de phényl-xanthydrol dans environ vingt fois son poids d'acide formique, la liqueur brunit d'abord, perd sa fluorescence, dégage de l'acide carbonique et se décolore partiellement; malgré une ébullition très prolongée, elle conserve une coloration très appréciable, indice d'une réduction incomplète.

DOSAGES D'ACIDE CARBONIQUE

1 gr. 3266 de substance, après 3 heures d'ébullition avec 30 cmc. d'H-COOH, ont donné 0 gr. 1866 de CO^2, soit 87,6 % de la théorie.

0 gr. 8245 de substance, après 8 heures d'ébullition avec 30 cmc. d'H-COOH, ont donné 0 gr. 1146 de CO^2, soit 86,9 % de la théorie.

Le dérivé de réduction se sépare cristallisé de la solution bouillante; on l'essore après refroidissement, le lave à l'acide formique, puis à l'eau. Il se dépose de l'alcool bouillant en longs prismes incolores fondant à 145° comme l'indiquent Ullmann et Engi (1).

Dans le but d'expliquer les résultats trop faibles obtenus lors des dosages précédents, nous avons effectué un nouvel

---

(1) Ullmann et Engi. B., t. 37, p. 2370 (1904).

essai sur une quantité de substance plus considérable : nous avons dissous 10 gr. de phényl-xanthydrol dans 225 cmc. d'acide formique et avons maintenu le liquide en ébullition pendant quinze heures; après ce temps, la solution n'est que partiellement décolorée et reprend sa fluorescence par refroidissement. Séparée par filtration du phényl-xanthène formé, elle abandonne par addition d'eau environ un gramme d'un précipité blanc qui cristallise facilement dans le benzène. Ce produit fond à 159°, point de fusion du phényl-xanthydrol dont il présente toutes les propriétés; soumis à nouveau à l'action de l'acide formique, il se réduit dans les mêmes proportions.

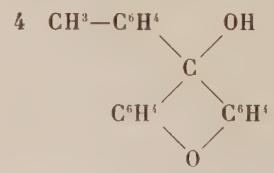
Une solution formique de phényl-xanthydrol maintenue en tube scellé à 110°, pendant deux heures, ne se décolore que partiellement; la réduction est encore incomplète dans ces conditions.

Or, si l'on additionne l'acide formique d'une proportion convenable de formiate de soude, on constate que la liqueur primitivement brune et fluorescente se décolore complètement après cinq minutes d'ébullition. La réduction est alors intégrale et le phényl-xanthène formé cristallise au sein du liquide bouillant; il est très pur et fond de suite à 145°.

DOSAGE D'ACIDE CARBONIQUE

0 gr. 8587 de substance, après une heure d'ébullition avec 30 cmc. d'H-COOH, additionné de 10 gr. de H-COONa, ont donné 0 gr. 1372 de CO^2, soit 99,4 % de la théorie.

9—Oxy—9 (4—Méthyl—Phényl) Xanthène



Ce carbinol a déjà été décrit par MM. Gomberg et Cone (1) sous le nom de para-tolyl-xanthénol.

(1) Gomberg et Cone. A., t. 370, p. 164 (1909).

Nous l'avons obtenu avec un rendement de 70 %, en faisant réagir le bromure de para-tolyl-magnésium sur la xanthone. Il se dépose de sa solution benzénique additionnée de ligroïne en petits cristaux efflorescents renfermant une demi-molécule de benzène qu'ils perdent déjà à la température ordinaire et plus rapidement à 100°. Le produit effleuri fond à 147° (Gomberg et Cone indiquent 150°) et se dissout en jaune brun dans les acides sulfurique et formique concentrés, mais les solutions obtenues ne sont pas fluorescentes.

DOSAGE DU SOLVANT DE CRISTALLISATION

1,3102 gr. de substance ont perdu, à 100°, 0,1625 gr. de benzène.

	Calculé pour $C^{20}H^{16}O^2 + 1/2\,C^6H^6$	Trouvé
C^6H^6 %	11,93	12,4

ANALYSE

0,5186 gr. de subst. effleurie ont donné 1,5771 gr. de CO^2 et 0,2590 gr. d'H^2O

	Calculé pour $C^{20}H^{16}O^2$	Trouvé
C %	83,33	82,94
H %	5,55	5,58

L'acide formique pur le réduit sensiblement dans les mêmes proportions que son homologue précédemment étudié.

DOSAGE D'ACIDE CARBONIQUE

0 gr. 8547 de substance, après 3 heures d'ébullition avec 30 cmc. d'H-COOH, ont donné 0 gr. 1112 de CO^2, soit 85,2 % de la théorie.

L'acide formique additionné de formiate alcalin permet au contraire la réduction quantitative du produit.

DOSAGE D'ACIDE CARBONIQUE

1 gr. 1030 de substance, après une heure d'ébullition avec 30 cmc. d'H-COOH, additionné de 10 gr. d'H-COONa ont donné 0 gr. 1684 de CO^2, soit 100 % de la théorie.

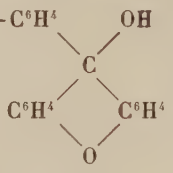
La décoloration est complète après cinq minutes d'ébullition et le dérivé de réduction se dépose sous forme d'une huile incolore qui cristallise par refroidissement. L'alcool bouillant l'abandonne en petits cristaux fusibles à 116°.

ANALYSE

0,3283 gr. de subst. ont donné 1,0577 gr. de CO^2 et 0,1629 gr. d'H^2O

	Calculé pour $C^{20}H^{16}O$	Trouvé
C °/₀	88,23	87,87
H °/₀	5,88	5,55

9—Oxy—9 (4—Méthoxy—Phényl) Xanthène



Nous avons obtenu ce composé avec un rendement de 72 %, en faisant réagir le bromure de para-méthoxy-phényl-magnésium sur la xanthone.

Il se dépose de sa solution benzénique additionnée de ligroïne en cristaux efflorescents renfermant une demi-molécule de benzène qu'ils perdent déjà à la température du laboratoire. Le produit effleuri fond à 121°; MM. Gomberg et West, qui l'ont reproduit récemment, lui assignent le même point de fusion (1). Les acides sulfurique et formique concentrés le dissolvent en rouge, sans fluorescence.

DOSAGE DU SOLVANT DE CRISTALLISATION

1,8143 gr. de substance ont perdu, à 100°, 0,2063 gr. de benzène.

	Calculé pour $C^{20}H^{16}O^3 + 1/2\,C^6H^6$	Trouvé
C^6H^6 °/₀	11,37	11,37

ANALYSE

0,4100 gr. de subst. effleurie ont donné 1,1806 gr. de CO^2 et 0,1865 gr. d'H^2O

	Calculé pour $C^{20}H^{16}O^3$	Trouvé
C °/₀	78,9	78,53
H °/₀	5,2	5,09

(1) Gomberg et West. Am., t. 34, p. 1529 (1912).

L'acide formique pur le réduit dans des proportions plus faibles que les deux termes précédents, comme le montre le dosage ci-dessous.

DOSAGE D'ACIDE CARBONIQUE

1 gr. 1669 de substance, après 3 heures d'ébullition avec 30 cmc. d'H-COOH, ont donné 0 gr. 1218 de CO^2, soit 72,1 % de la théorie.

Mais ici encore, l'acide formique additionné de formiate de soude le réduit quantitativement.

DOSAGE D'ACIDE CARBONIQUE

1 gr. 0403 de substance, après une heure d'ébullition avec 30 cmc. d'H-COOH, additionné de 10 gr. d'H-COONa, ont donné 0 gr. 1500 de CO^2, soit 99,6 % de la théorie.

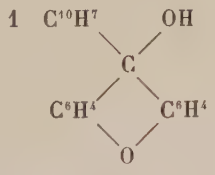
La liqueur primitivement d'un rouge intense est complètement décolorée après trois minutes d'ébullition. Le dérivé de réduction se sépare du liquide sous forme d'une huile légèrement rosée qui cristallise de l'alcool bouillant en très beaux prismes fondant à 115°.

ANALYSE

0,4024 gr. de subst. ont donné 1,2286 gr. de CO^2 et 0,2027 gr. d'H^2O

	Calculé pour $C^{20}H^{16}O^2$	Trouvé
C °/₀	83,33	83,27
H °/₀	5,55	5,63

9—Oxy—9 (1—Naphthyl) Xanthène



Nous avons préparé ce carbinol aevc un rendement de 76 %, en faisant réagir le bromure d'α-naphtyl-magnésium sur la xanthone.

Comme les termes homologues déjà décrits, il se dépose de sa solution benzénique en petits cristaux renfermant

une demi-molécule de solvant qui s'élimine rapidement à 100°. Le produit effleuri fond à 200° et se dissout dans les acides sulfurique et formique concentrés avec une coloration rouge sang.

DOSAGE DU SOLVANT DE CRISTALLISATION

1,6920 gr. de substance ont perdu, à 100°, 0,1781 gr. de benzène

	Calculé pour $C^{23}H^{16}O^2 + 1/2\,C^6H^6$	Trouvé
C^6H^6 %	10,74	10,52

ANALYSE

0,3207 gr. de subst. effleurie ont donné 0,9994 gr. de CO^2 et 0,1366 gr. d'HO^2

	Calculé pour $C^{23}H^{16}O^2$	Trouvé
C %	85,18	85,0
H %	4,93	4,76

L'acide formique bouillant le réduit dans une proportion bien plus faible que les xanthydrols précédemment étudiés.

DOSAGE D'ACIDE CARBONIQUE

0 gr. 8134 de substance, après deux heures d'ébullition avec 30 cmc. d'H-COOH, ont donné 0 gr. 0551 de CO^2, soit 49,8 % de la théorie.

Mais la réduction est quantitative si l'on fait usage d'acide formique additionné de formiate alcalin dans les proportions habituelles :

DOSAGE D'ACIDE CARBONIQUE

1 gr. 1111 de substance, après 2 heures d'ébullition avec 30 cmc. d'H-COOH, additionné de 10 gr. d'H-COONa, ont donné 0 gr. 1505 de CO^2, soit 99,7 % de la théorie.

La liqueur n'est complètement décolorée qu'après trente minutes d'ébullition et le dérivé de réduction se dépose cristallisé au sein du liquide; l'alcool bouillant le dissout assez difficilement et l'abandonne en petits cristaux fusibles à 184°.

ANALYSE

0,4098 gr. de subst. ont donné 1,3438 gr. de CO^2 et 0,1938 gr. d'H^2O

	Calculé pour $C^{23}H^{16}O$	Trouvé
C °/₀	89,62	89,45
H °/₀	5,19	5,29

CHAPITRE IV

Carbinols divers

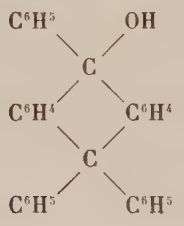
Pour généraliser davantage notre réaction, nous nous sommes adressé à quelques carbinols de constitution un peu particulière tels que le 10-oxy-9-9-10-triphényl-9-10-dihydroanthracène, le 9-10-dioxy-9-10-diphényl-9-10-dihydroanthracène et le triphénylcarbinol ortho-benzoylé.

Dans tous ces cas, nous avons encore observé une réduction quantitative au contact de l'acide formique pur ou additionné de formiate alcalin.

Comme d'autre part, nous verrons dans le chapitre suivant que les colorants du triphénylméthane eux-mêmes se réduisent également, nous pouvons dès maintenant considérer cette réaction comme absolument générale.

Elle n'est cependant pas rigoureusement spécifique des triarylcarbinols, car si la plupart des produits réductibles (p.nitro-toluène, benzophénone, anthraquinone, indigo, acide benzoïque, bleu méthylène, chloranile, etc.) échappent à l'action du réactif formique, nous avons reconnu cependant que la quinone, le benzhydrol, le tétraméthyldiamido-benzhydrol, se réduisent d'une façon plus ou moins nette par l'acide formique pur ou additionné de formiate de soude.

10—Oxy—9—9—10—Triphényl 9—10—Dihydroanthracène



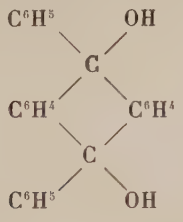
Nous avons préparé ce composé en faisant réagir le bromure de phényl-magnésium sur la diphénylanthrone, d'après les indications de MM. Haller et Guyot (1). L'éther l'abandonne en prismes efflorescents fusibles à 200°, solubles en rouge orangé dans les acides sulfurique et formique concentrés.

Si l'on porte à l'ébullition une solution de ce carbinol dans vingt fois son poids d'acide formique, la liqueur primitivement rouge brunit d'abord, abandonne de l'acide carbonique et se décolore peu à peu. Le dérivé de réduction, le 9-9-10-triphényl-9-10-dihydroanthracène, se sépare aussitôt cristallisé. Il se dépose de sa solution benzénique additionnée d'alcool en petits cristaux fondant à 223°, comme l'indiquent MM. Haller et Guyot.

DOSAGE D'ACIDE CARBONIQUE

0 gr. 8071 de substance, après 3 heures d'ébullition avec 30 cmc. d'H-COOH, ont donné 0 gr. 0831 de CO^2, soit 99,2 % de la théorie.

9—10—Dioxy—9—10—Diphényl 9—10—Dihydroanthracène



Ce composé fut préparé par condensation du bromure de phényl-magnésium avec l'anthraquinone, selon la méthode décrite par MM. Haller et Guyot (2).

Toutefois, nous avons heureusement modifié le mode opératoire et sommes parvenu à obtenir un produit très pur avec un rendement de 80 % de la théorie quant à

(1) Haller et Guyot. Bl., 3e série, t. 31, p. 981 (1904).
(2) Haller et Guyot. Bl., 3e série, t. 31, p. 798 (1904).

l'anthraquinone mise en œuvre, en observant les conditions suivantes :

a) Il est nécessaire d'employer un large excès de dérivé magnésien : cinq molécules pour une molécule d'anthraquinone.

b) L'anthraquinone employée doit être extrêmement divisée; l'anthraquinone commerciale se pulvérisant difficilement et réagissant mal grâce à sa structure cristalline, nous nous sommes servi d'un produit obtenu en laissant couler goutte à goutte une solution sulfurique d'anthraquinone dans une grande quantité d'eau maintenue en vive agitation. Le précipité s'essore sans difficultés; on le lave à l'eau bouillante et le sèche à l'étuve à 100°; la dessication l'agglomère, mais il se pulvérise ensuite facilement.

c) Enfin il convient d'agiter énergiquement pendant toute la durée de la condensation.

Le carbinol obtenu dans ces conditions renferme encore de l'anthraquinone, mais nous sommes parvenu à l'en débarrasser complètement et d'une façon très simple. Nous avons en effet remarqué que ce diol, malgré son extrême tendance à se réduire, est tout à fait insensible à l'action de l'hydrosulfite de soude en solution alcaline, alors que sous l'influence de ce même réactif, l'anthraquinone se transforme en oxanthranol soluble en rouge dans les alcalis. Il suffit donc de faire digérer le produit impur avec une solution tiède et alcaline d'hydrosulfite de soude jusqu'à ce que la liqueur ne se colore plus pour éliminer complètement l'anthraquinone.

Le 9-10-dioxy-9-10-diphényl-9-10-dihydroanthracène fond à 247° et se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleue très intense; il se dépose de ses solutions dans l'alcool méthylique bouillant en longues aiguilles qui s'effleurissent rapidement à l'air comme l'ont déjà observé MM. Haller et Guyot l'éther acétique l'abandonne en beaux prismes également efflorescents. Nous avons complété les données des auteurs précédents par quelques dosages de solvants de cristallisation.

DOSAGES DE L'ALCOOL MÉTHYLIQUE DE CRISTALLISATION

1° 2,2629 gr. de substance ont perdu, à 80°, 0,3430 gr. de solvant
2° 1,5036 gr. de substance ont perdu, à 80°, 0,2267 gr. de solvant

	Calculé pour $C^{26}H^{20}O^3 + 2CH^3OH$	Trouvé	
		1.	2.
$CH^3—OH$ %	14,95	15,15	15,08

DOSAGES DE L'ÉTHER ACÉTIQUE DE CRISTALLISATION

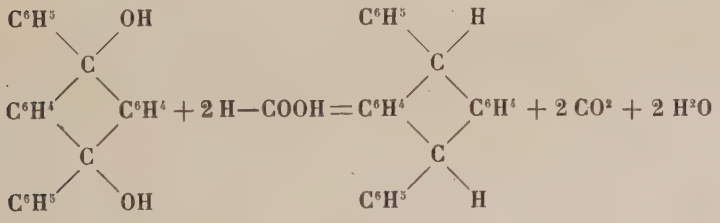
1° 1,7428 gr. de substance ont perdu, à 80°, 0,3404 gr. de solvant
2° 1,3069 gr. de substance ont perdu, à 80°, 0,2541 gr. de solvant

	Calculé pour $C^{26}H^{20}O^2 + C^4H^8O^2$	Trouvé	
		1.	2.
$C^4H^8O^2$ %	19,47	19,53	19,49

Action de l'acide formique pur et additionné de formiate de soude

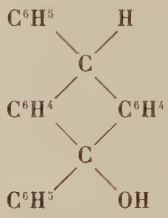
La présence de deux oxydriles carbinoliques dans la molécule de ce composé rendait particulièrement intéressante l'étude de l'action de l'acide formique.

En raisonnant par analogie avec les réactions observées jusqu'alors, on devrait s'attendre à obtenir le 9-10-diphényl-9-10-dihydroanthracène déjà préparé par MM. Haller et Guyot en faisant agir l'amalgame de sodium sur le 9-10-diphénylanthracène (1).

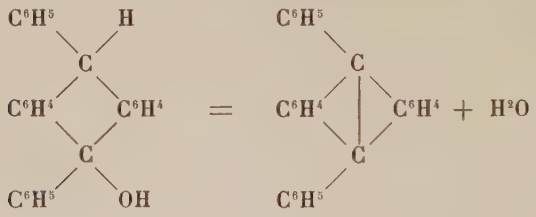


(1) HALLER et GUYOT. Bl., 3e série, t. 31, p. 801 (1904).

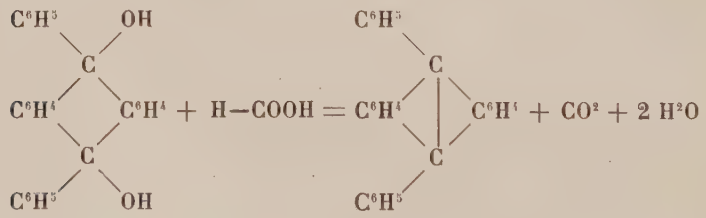
Mais la formation de ce dihydrure est évidemment précédée de la formation intermédiaire du 10-oxy-9-10-diphényl-9-10-dihydroanthracène :



Or ce composé ne semble pas susceptible d'existence; dans toutes les tentatives faites par MM. Haller et Guyot pour l'obtenir, soit par réduction incomplète du diol, soit par oxydation ménagée du 9-10-diphényl-9-10-dihydro-anthracène, ces auteurs n'ont obtenu que le 9-10-diphényl-anthracène qui en dérive par déshydratation :



Comme d'autre part l'acide formique est sans action sur ce carbure, il était à prévoir que l'on observerait également la formation de diphénylanthracène avec dégagement d'une seule molécule d'acide carbonique conformément à l'équation :



Et de fait, le dosage ci-dessous montre qu'ici encore l'acide formique additionné de formiate de soude réduit quantitativement le diol en diphénylanthracène.

DOSAGE D'ACIDE CARBONIQUE

0 gr. 8800 de diol, après une heure d'ébullition avec 30 cmc. d'H-COOH, additionné de 8 gr. d'H-COONa, ont donné 0 gr. 1061 de CO^2, soit 99,8 % de la théorie.

Le carbure formé est très pur; il cristallise dans l'éther acétique en beaux prismes fondant à 240° comme l'indiquent MM. Haller et Guyot (1).

La réduction par l'acide formique pur est un phénomène beaucoup plus complexe : il se forme encore du diphénylanthracène, mais la quantité d'acide carbonique recueillie est bien inférieure à la quantité théorique, elle oscille entre 73 et 83 %, quelles que soient la durée de chauffe et les proportions relatives de substance en présence.

DOSAGES D'ACIDE CARBONIQUE

Poids de Diol.	H—COOH	Durée d'ébullition	CO^2 trouvé	CO^2 %
1,5123 gr.	30 cmc.	1 h.	0,1486 gr.	81,3
1,2203 —	30 —	1 -	0,1228 —	83,3
1,6653 —	30 —	1 -	0,1480 —	73,5
1,2260 —	30 —	1 -	0,1136 —	76,6
1,2503 —	60 —	1 -	0,1158 —	78,4
0,9330 —	30 —	3 -	0,0837 —	74,2
0,9812 —	30 —	3 -	0,0966 —	81,4

D'autre part, la quantité de carbure formé est toujours supérieure à celle correspondant au poids d'acide carbonique dégagé comme nous l'avons constaté en recueillant le diphénylanthracène sur filtre taré :

3 gr. 753 de diol, après 3 heures d'ébullition avec 75 cmc. d H-COOH, ont donné 2 gr. 963 de diphénylanthracène, soit 87,0 % de la théorie.

3 gr. 753 de diol ont fourni, dans des conditions identiques, 3 gr. 044 de diphénylanthracène, soit 89,4 % de la théorie.

Il faut donc admettre que la formation de ce carbure est due à la superposition de deux réactions : d'une part réduction normale avec départ d'acide carbonique et d'autre part, réduction sans dégagement d'acide carbonique.

Or cette dernière réduction exige la formation concomitante d'un produit d'oxydation aux dépens, soit de

(1) Haller et Guyot. Bl., 3e série, t. 31, p. 800 (1904).

l'acide formique, soit de la molécule anthracénique elle-même.

Le seul produit d'oxydation que pourrait fournir l'acide formique dans ces conditions est l'acide oxalique; toutes les tentatives faites pour déceler sa présence sont restées infructueuses.

Par contre, nous avons pu retirer des dernières eaux-mères de cristallisation du diphénylanthracène ainsi préparé une très petite quantité d'un produit que l'alcool bouillant abandonne en feuillets hexagonaux, fusibles à 158° et solubles dans l'acide sulfurique concentré en jaune pâle. Les analyses ci-dessous montrent que le nouveau composé dérive du diol primitif par perte de deux atomes d'hydrogène et constitue par conséquent le produit d'oxydation cherché.

ANALYSES

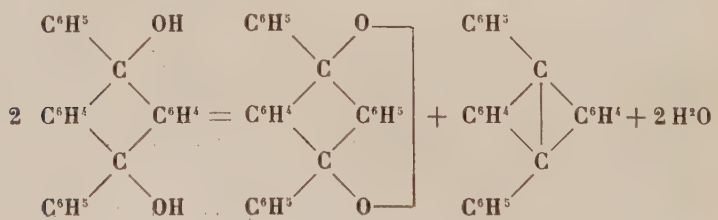
1° 0,3265 gr. de subst. ont donné 1,0267 gr. de CO^2 et 0,1473 gr. d'H^2O
2° 0,3650 — — 1,1505 — 0,1645 —
2° 0,3546 — — 1,1195 — 0,1605 —

	Calculé pour $C^{26}H^{18}O^2$	Trouvé		
		1.	2.	3.
C °/₀	86,18	85,76	85,97	86,10
H °/₀	4,97	5,04	5,04	5,06

DÉTERMINATION CRYOSCOPIQUE

Acide acétique	20,45	19,23
Substance	0,6246	0,5370
Abaissement cryoscopique	0°,34	0°,31
M trouvé.	350	351
M calculé	362	362

Parmi toutes les hypothèses que l'on peut émettre pour expliquer la formation de ce composé, nous donnerons la préférence à celle qui fait intervenir l'action déshydratante de l'acide formique :



En effet, nous avons constaté la formation de diphénylanthracène et d'un produit d'oxydation résineux dans toutes les circonstances qui tendent à déshydrater le diol.

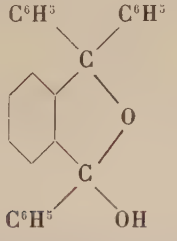
C'est ainsi que sa solution sulfurique abandonnée à elle-même perd sa coloration bleue et laisse précipiter par addition d'eau du diphénylanthracène souillé d'une petite quantité de résines.

L'acide acétique cristallisable agit dans le même sens : une solution acétique de diol portée à l'ébullition prend une belle fluorescence bleue et abandonne par refroidissement des cristaux du même carbure; en prolongeant l'ébullition, le diol disparaît complètement.

Enfin, il est intéressant de rappeler que MM. Haller et Guyot ont également observé la formation de diphénylanthracène par ébullition d'une solution de diol dans le nitrobenzène (1); dans ce dernier cas, la déshydratation ne peut être attribuée qu'à l'élèvation de température.

Bien que les déterminations cryoscopiques concordent parfaitement avec la formule de constitution que nous assignons plus haut au produit d'oxydation du diol, nous ne donnons cependant cette formule de constitution que sous réserves; la rareté de la substance ne nous ayant pas permis d'en faire une étude approfondie.

Triphényl—Oxy—α—α′—Benzo
β—β′—Dihydro—α—α′—Furfurane

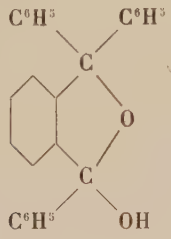


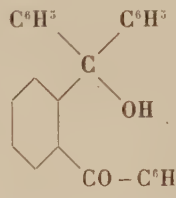
En étudiant l'action du réactif formique sur le triphényl-oxy-benzo-dihydro-furfurane, nous n'avions d'autre but que de confirmer une hypothèse émise récemment par MM. Guyot et Vallette, relativement à la constitution de ce composé (2).

(1) Haller et Guyot. Bl., 3e série, t. 31, p. 801 (1904).
(2) F. Vallette. Thèse d'Université, Nancy, 13 avril 1910, page 60.

Ces auteurs s'appuyant sur de nouveaux modes de formation et sur quelques réactions assez inattendues de ce dérivé furfuranique proposent en effet de le considérer comme une molécule capable d'exister sous deux formes tautomères : la forme furfuranique (I) et la forme cétonique (II).

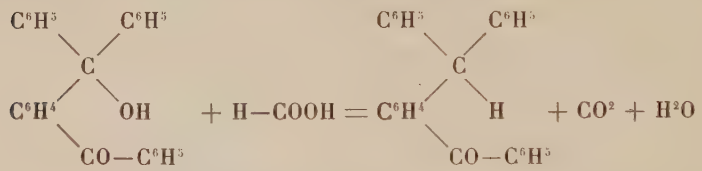
(I)





(II)

Sous cette dernière forme, il est évident que le produit devra se réduire au contact de l'acide formique en donnant le triphénylméthane ortho-benzoylé encore inconnu :



Et de fait, lorsqu'on chauffe une solution de triphényl-oxy-benzo-dihydro-furfurane dans vingt fois son poids d'acide formique, la liqueur passe du jaune à l'orangé, abandonne de l'acide carbonique et se décolore après quelques heures d'ébullition. Le dosage ci-dessous montre qu'il se dégage une molécule d'acide carbonique pour une molécule de produit mis en œuvre.

DOSAGE D'ACIDE CARBONIQUE

1 gr. 7006 de substance, après 3 heures d'ébullition avec 30 cmc. d'H-COOH, ont donné 0 gr. 2038 de CO^2, soit 99,2 % de la théorie calculée pour une molécule.

Le produit de réduction se sépare pendant l'opération sous forme d'une huile qui cristallise par refroidissement ; l'alcool bouillant l'abandonne en petites paillettes blanches fondant à 120°. Les nombres trouvés à l'analyse concordent parfaitement avec ceux qu'exigerait l'ortho-benzoyl-

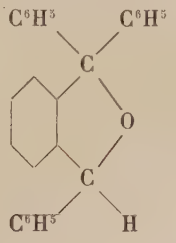
triphénylméthane et c'est sous ce nom que nous avons décrit ce produit de réduction dans une récente communication aux « Comptes rendus » (1).

ANALYSE

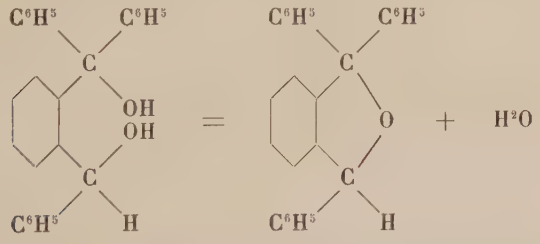
0,4334 gr. de subst. ont donné 1,4199 gr. de CO^2 et 0,2259 gr. d'H^2O

	Calculé pour $C^{26}H^{20}O$	Trouvé
C %	89,65	89,35
H %	5,74	5,79

Toutefois, en poursuivant l'étude de ce composé, nous avons reconnu son identité avec un produit préparé autrefois par MM. Guyot et Catel (2) qu'ils considèrent comme le triphényl-benzo-dihydro-furfurane :



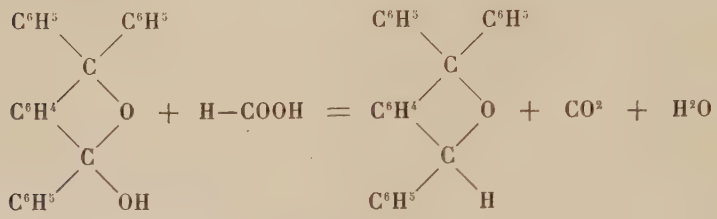
La constitution de ce produit n'est pas douteuse, elle résulte de son mode même de formation : déshydratation de l'ortho-benzhydril-triphénylcarbinol :



On pourrait à la rigueur admettre que le produit primitif a réagi sur l'acide formique sous la forme cétonique et que l'ortho-benzoyl-triphénylméthane ainsi formé s'est

(1) Guyot et Kovache. C. R., t. 154, p. 121 (1912).
(2) Guyot et Catel. Bl., 3e série, t. 35, p. 551 (1906).

isomérisé en triphényl-benzo-dihydrofurfurane en vertu des phénomènes de transposition moléculaire si fréquemment observés dans la série du benzofurfurane; mais il est plus simple d'admettre que le produit a réagi sous la forme furfuranique et s'est réduit conformément à l'équation suivante :



Benzydrol

$C^6H^5—CHOH—C^6H^5$

Nous avons préparé ce composé par réduction de la benzophénone au moyen de l'amalgame de sodium, d'après la méthode classique.

L'alcool bouillant l'abandonne en feuillets blancs fusibles à 69° et solubles en jaune dans les acides sulfurique et formique concentrés.

Si l'on porte à l'ébullition une solution formique de benzhydrol, la liqueur passe du jaune à l'orangé, abandonne une huile et conserve finalement une coloration verte; il ne se dégage qu'une très faible quantité d'acide carbonique.

DOSAGES D'ACIDE CARBONIQUE

0 gr. 9983 de benzhydrol, après 5 heures d'ébullition avec 30 cmc. d'H-COOH, ont donné 0 gr. 0078 de CO^2, soit 3,2 % de la théorie.

1 gr. 1290 de substance ont donné, dans des conditions identiques, 0.0087 de CO^2, soit 3,2 % de la théorie.

Pour étudier de plus près cette réaction, nous avons fait bouillir pendant cinq heures 5 gr. de benzhydrol avec 50 cmc. d'acide formique; la solution refroidie est étendue d'eau et épuisée à l'éther. L'extrait éthéré entraîné par un courant de vapeur se sépare en deux portions : la portion volatile (environ 2 gr.) se dépose de l'alcool bouillant en petits cristaux fusibles à 109°, point de

fusion de l'éther-oxyde du benzhydrol dont ils présentent toutes les propriétés. Ils en possèdent également la composition comme le montre l'analyse suivante :

ANALYSE

0,3251 gr. de subst. ont donné 1,0634 gr. de CO^2 et 0,1858 gr. d'H^2O.

	Calculé pour $C^{26}H^{22}O$	Trouvé
C °/₀	89,14	89,21
H °/₀	6,28	6,39

La fraction volatile (environ 2 gr.) cristallise par refroidissement de sa solution alcoolique en feuillets blancs que nous avons identifiés avec le benzhydrol primitif. On devait s'attendre à trouver également dans cette fraction une petite quantité de diphénylméthane, quantité d'ailleurs très faible (0 gr. 15) puisque le poids d'acide carbonique dégagé est lui-même très faible. Sa présence n'est pas douteuse, les eaux-mères de cristallisation du benzhydrol régénéré en possède l'odeur caractéristique; mais nous ne sommes pas pervenu à l'isoler.

Si l'on additionne l'acide formique de formiate de soude, la quantité d'acide carbonique croît d'abord avec la proportion de sel alcalin, passe par un maximum et décroît ensuite.

DOSAGES D'ACIDE CARBONIQUE

Poids d'Hydrol	H—COOH	H—COONa	Durée d'ébullition	CO^2 trouvé	CO^2 °/₀
1,1706 gr.	30 cmc.	8 gr.	5 h.	0,0248 gr.	8,8
0,9454 —	30 —	10 —	5 -	0,0343 —	15,2
1,1330 —	30 —	15 —	5 -	0,0769 —	28,4
0,9087 —	30 —	17 —	5 -	0,0796 —	36,6
0,8177 —	30 —	20 —	5 -	0,0693 —	35,5
0,8114 —	30 —	22 —	5 -	0,0635 —	32,7
1,0755 —	30 —	25 —	5 -	0,0678 —	26,4

Nous avons étudié le produit formé dans les conditions correspondant aux maximum de rendement; pour cela, nous avons maintenu en ébullition pendant cinq heures une solution de 20 gr. de benzhydrol dans 150 cmc. d'acide formique additionné de 85 gr. de formiate de soude. La liqueur refroidie est étendue d'eau et épuisée à l'éther. Le résidu d'évaporation de l'éther soumis à un courant

de vapeur d'eau abandonne environ 6 gr. d'une huile qui distille entre 140° et 150° sous 13 $^{m}/^{m}$ et qui cristallise par refroidissement en une masse fusible à 25° possédant toutes les propriétés du diphénylméthane. La portion non volatile à la vapeur (11 gr. 5) se dépose de l'alcool bouillant en petits cristaux fusibles à 109°, que nous avons identifiés avec l'éther-oxyde déjà obtenu au moyen de l'acide formique pur. La présence de ce composé montre que le formiate alcalin atténue seulement dans une certaine mesure l'action déshydratante de l'acide formique.

CHAPITRE V

Colorants aminés du Diphénylméthane et du Triphénylméthane

La rosaniline, la fuchsine nouvelle, etc., se décolorent rapidement avec dégagement d'acide carbonique par simple ébullition avec de l'acide formique additionné de formiate de soude.

Nous avons cependant volontairement laissé de côté l'étude de l'action de l'acide formique sur tous les colorants à fonction amine primaire car la formation probable d'amide formique enlevait toute valeur à nos observations. La formylation des groupes aminogènes efface en effet les fonctions auxochromiques de la molécule et conduit à de simples carbinols dont la réduction ne présente aucune particularité.

Pour nous mettre à l'abri de ces complications, nous nous sommes adressé à des molécules ne renfermant que des groupements amine tertiaire parmi lesquelles nous avons plus particulièrement étudié le tétraméthyl-diamido-benzhydrol, le vert malachite et le violet hexaméthylé.

Le tétraméthyl-diamido-benzhydrol se réduit quantitativement au contact de l'acide carbonique additionné de formiate de soude conformément à l'équation :

$$\begin{matrix}(CH^3)^2N-C^6H^4\\(CH^3)^2N-C^6H^4\end{matrix}\!\!>CH-OH + H-COOH =$$

$$\begin{matrix}(CH^3)^2N-C^6H^4\\(CH^3)^2N-C^6H^4\end{matrix}\!\!>CH^2 + CO^2 + H^2O$$

Mais les colorants du triphénylméthane conduisent à une réaction bien plus complexe : on observe la décoloration complète de la liqueur, le dégagement de deux molécules d'acide carbonique et la scission du colorant en deux molécules d'amines conformément à l'équation globale :

$$\begin{matrix}(CH^3)^2N-C^6H^4\diagdown\\(CH^3)^2N\ \ C^6H^4-C-OH\\(CH^3)^2N-C^6H^4\diagup\end{matrix} + 2\ H-COOH =$$

$$\begin{matrix}(CH^3)^2N-C^6H^4\diagdown\\(CH^3)^2N-C^6H^4\diagup\end{matrix}CH^2 + C^6H^5-N(CH^3)^2 + 2\ CO^2 + H^2O$$

Pour expliquer ce résultat inattendu, il faut admettre que les leucobases primitivement formées se scindent au contact du réactif formique en amine tertiaire et hydrol :

$$\begin{matrix}(CH^3)^2N-C^6H^4\diagdown\\(CH^3)^2N-C^6H^4-C-H\\(CH^3)^2N-C^6H^4\diagup\end{matrix} + H^2O =$$

$$\begin{matrix}(CH^3)^2N-C^6H^4\diagdown\\(CH^3)^2N-C^6H^4\diagup\end{matrix}CH-OH + C^6H^5-N(CH^3)^2$$

hydrol qui subit à son tour la réduction comme nous l'avons vu plus haut en fournissant une nouvelle molécule d'acide carbonique.

Nous avons ainsi été amené à étudier l'action de l'acide formique sur les leucobases elles-mêmes; et de fait, nous avons constaté que ces composés se réduisent par ébullition avec de l'acide formique additionné de formiate alcalin pour donner naissance à deux molécules d'amines avec formation concomitante d'une molécule d'acide carbonique conformément à l'équation suivante :

$$\begin{matrix}(CH^3)^2N-C^6H^4\diagdown\\(CH^3)^2N-C^6H^4-C-H\\(CH^3)^2N-C^6H^4\diagup\end{matrix} + H-COOH =$$

$$\begin{matrix}(CH^3)^2N-C^6H^4\diagdown\\(CH^3)^2N-C^6H^4\diagup\end{matrix}CH^2 + C^6H^5-N(CH^3)^2 + CO^2$$

a) TÉTRAMÉTHYL-DIAMIDO-BENZHYDROL

$$(CH^3)^2N-C^6H^4-CHOH-C^6H^4-N(CH^3)^2$$

La coloration bleue intense que présentent les solutions de cet hydrol dans l'acide formique bouillant persiste malgré une ébullition prolongée; toutefois on observe le déga-

gement d'une certaine quantité d'acide carbonique, indice d'une réduction notable.

DOSAGE D'ACIDE CARBONIQUE

0 gr. 8971 de substance, après 4 heures 1/2 d'ébullition avec 30 cmc. d'H-COOH, ont donné 0 gr. 0503 de CO^2, soit 34,4 % de la théorie.

En présence d'une quantité suffisante de formiate de soude, on observe encore la même coloration bleue, mais quelques heures d'ébullition suffisent pour décolorer complètement la liqueur; d'autre part, la quantité d'acide carbonique dégagée croît avec la proportion de formiate alcalin et se limite à la quantité théorique :

DOSAGE D'ACIDE CARBONIQUE

Poids d'hydrol	H-COOH	H-COONa	Durée d'ébullition	CO^2 trouvé	CO^2 %
0,9585 gr.	30 cmc.	10 gr.	4 h. 1/2	0,1393 gr.	89,2
1,0460 —	30 —	15 —	—	0,1698 —	99,6
1,1917 —	30 —	20 —	—	0,1937 —	99,7

La solution décolorée reste limpide; additionnée d'eau, puis neutralisée par la soude, elle abandonne un précipité qui cristallise aussitôt et se dépose de l'alcool bouillant en aiguilles incolores fondant à 90° et présentant toutes les propriétés du tétraméthyl-diamido-diphénylméthane avec lequel nous l'avons identifié.

b) LEUCOBASES

4—4'—4"—Tri (Diméthyl—Amido) Triphénylméthane

4. $(CH^3)^2N—C^6H^4$\
4' $(CH^3)^2N—C^6H^4—C—H$\
4". $(CH^3)^2N—C^6H^4$

L'acide formique pur est sans action sur cette leucobase, mais en présence d'une quantité suffisante de formiate de soude, on observe le dégagement d'une molécule d'acide carbonique, comme le montrent les dosages ci-dessous :

DOSAGES D'ACIDE CARBONIQUE

0 gr. 9331 de substance, après 6 heures d'ébullition avec 30 cmc. d'H-COOH, additionné de 25 gr. d'H-COONa, ont donné 0 gr. 1088 de CO^2, soit 99,7 % de la théorie.

1 gr. 0573 de substance ont fourni, dans des conditions identiques, 0 gr. 1244 de CO^2, soit 99,7 % de la théorie.

Pour étudier les produits formés dans cette réaction, nous avons répété l'opération en mettant en œuvre 15 grammes de leucobase, 450 cmc. d'acide formide et 375 grammes de formiate de soude; après 6 heures d'ébullition, la solution est étendue d'eau, neutralisée par la soude et épuisée à l'éther. L'extrait éthéré soumis à un courant de vapeur d'eau abandonne 4 gr. 2 (théorie : 4 gr. 7) d'une huile que nous avons reconnu être de la diméthylaniline pure; nous l'avons caractérisée par son point d'ébullition (193°) et sa transformation en dérivé para-nitrosé.

La fraction non entraînable : 9 gr. 1 (théorie : 9 gr. 8), cristallise de l'alcool bouillant en petites aiguilles fondant à 90° et présentant toutes les propriétés du tétraméthyldiamido-diphénylméthane. Nous l'avons identifiée avec le même produit obtenu par réduction formique de l'hydrol de Michler.

La leucobase étudiée s'est donc scindée conformément à l'équation :

$$\begin{matrix}(CH^3)^2N-C^6H^4\diagdown\\(CH^3)^2N-C^6H^4-C-H\\(CH^3)^2N-C^6H^4\diagup\end{matrix} + H-COOH =$$

$$\begin{matrix}(CH^3)^2N-C^6H^4\diagdown\\(CH^3)^2N-C^6H^4\diagup\end{matrix}CH^2 + C^6H^5-N(CH^3)^2 + CO^2$$

4—4'—Bi (Diméthyl—Amido) Triphénylméthane

$$\begin{matrix}4.\ (CH^3)^2N-C^6H^4\diagdown\\4.\ (CH^3)^2N-C^6H^4-C-H\\C^6H^5\diagup\end{matrix}$$

L'acide formique pur est également sans action sur ce composé et l'acide formique additionné de formiate alcalin ne provoque qu'une scission partielle de la molécule.

DOSAGES D'ACIDE CARBONIQUE

0 gr. 6616 de substance, après 6 heures d'ébullition avec 30 cmc. d'H-COOH, additionné de 25 gr. d'H-COONa, ont donné 0 gr. 0606 de CO^2, soit 68,7 % de la théorie.

0 gr. 7006 de substance ont fourni, dans les mêmes conditions, 0 gr. 0649 de CO^2, soit 69,5 % de la théorie.

Nous sommes donc en présence d'une réduction incomplète portant sur 70 % environ du produit mis en œuvre; pour nous en assurer, nous avons répété l'opération en maintenant à l'ébullition pendant 6 heures un mélange de

15 grammes de leucobase, 450 cmc. d'acide formique et 375 grammes de formiate de soude. Après neutralisation à la soude et épuisement à l'éther, nous avons obtenu un extrait que la distillation sous pression réduite permet de séparer en trois portions :

a) Une première fraction (3 gr.), passant entre 78° et 83° sous 14 $^{m}/^{m}$ et constituée par de la diméthylaniline pure;

b) Une seconde portion (5 gr. 5), passant entre 184° et 190°, sous 14 $^{m}/^{m}$, se prend en une masse cristalline par refroidissement. Ce composé fond à 31° et possède les propriétés et la composition du diméthyl-amido-diphénylméthane avec lequel nous l'avons identifié.

DOSAGE D'AZOTE

0,1719 gr. de substance ont donné 10,4 cmc. d'azote mesuré humide à 17°, sous Ho = 739,4 m/m.

	Calculé pour $C^{15}H^{17}N$	Trouvé
N°/₀	6,63	6,79

c) Enfin, une dernière portion (5 gr. 6), restant dans le ballon distillatoire et constituée par de la leucobase primitive qui a échappé à la réaction.

Cette réaction, analogue à celle observée avec la leucobase du violet hexaméthylé, se traduit par l'équation :

$$\begin{matrix}(CH^3)^2N-C^6H^4\diagdown\\(CH^3)^2N-C^6H^4-C-H\\\qquad\quad C^6H^5\diagup\end{matrix} + H-COOH =$$

$$(CH^3)^2N-C^6H^4\diagdown\!\!\diagup CH^2 + C^6H^5-N(CH^3)^2 + CO^2$$

c) COLORANTS EUX-MÊMES

Base du Violet hexaméthylé

α—Oxy—4—4'—4"—Tri (Diméthyl—Amido) Triphénylméthane

$$\begin{matrix}4 & (CH^3)^2N-C^6H^4\diagdown\\4' & (CH^3)^2N-C^6H^4-C-OH\\4'' & (CH^3)^2N-C^6H^4\diagup\end{matrix}$$

Puisque la leucobase du violet hexaméthylé se scinde au contact du réactif formique en diméthylaniline et tétraméthyl-diamido-diphénylméthane avec dégagement d'une molécule d'acide carbonique, il était à prévoir que l'action du même réactif sur la base du colorant donnerait naissance aux mêmes produits de scission avec dégagement de deux molécules d'acide carbonique; les dosages suivants justifient ces prévisions :

DOSAGES D'ACIDE CARBONIQUE

1 gr. 2207 de substance, après 6 heures d'ébullition avec 30 cmc. d'H-COOH, additionné de 25 gr. d'H-COONa, ont donné 0 gr. 2743 de CO^2, soit 99,4 % de la théorie calculée pour deux molécules.

0 gr. 4657 de substance ont fourni, dans des conditions identiques, 0 gr. 1043 de CO^2, soit 99,2 % de la théorie calculée pour dux molécules.

La liqueur se décolore complètement et l'on retrouve seulement de la diméthylaniline et du tétraméthyl-diamido-diphénylméthane en proportions équimoléculaires.

En l'absence de formiate alcalin, l'acide formique réduit encore le violet héxaméthylé dans une notable proportion, cependant la réaction est toujours incomplète :

DOSAGE D'ACIDE CARBONIQUE

0 gr. 9659 de base, après 4 heures 1/2 d'ébullition avec 30 cmc. d'H-COOH, ont donné 0 gr. 0146 de CO^2, soit 13,36 % de la théorie calculée pour une molécule.

Le violet hexaméthylé (violet cristallisé du commerce), est un colorant déjà ancien qui a fait l'objet de nombreuses recherches scientifiques en raison de la facilité avec laquelle cristallisent sa base, sa leucobase et ses différents sels. Il règne pourtant la plus grande incertitude sur le point de fusion de la base de ce colorant, point de fusion qui varie selon les auteurs entre 182° et 209°.

Il est facile d'expliquer ces divergences; quelques auteurs ont en effet préparé la base en précipitant par l'ammoniaque une solution aqueuse du colorant, et l'on sait aujourd'hui, à la suite des recherches récentes de Villiger et Kopetsckni (1) que la base ainsi préparée est plus ou moins

(1) Villiger et Kopetski. B., t. 45, p. 2919 (1912).

souillée d'un produit aminé formé en vertu de l'équation :

$$\begin{matrix}(CH^3)^2N-C^6H^4\diagdown \\ (CH^3)^2N-C^6H^4-C-Cl \\ (CH^3)^2N-C^6H^4\diagup\end{matrix} + NH^3 = \begin{matrix}(CH^3)^2N-C^6H^4\diagdown \\ (CH^3)^2N-C^6H^4-C-NH^2 \\ (CH^3)^2N-C^6H^4\diagup\end{matrix} + HCl$$

Une autre cause d'erreur résulte de l'emploi de l'alcool comme dissolvant pour la cristallisation de cette base. On sait en effet qu'au sein de l'alcool, la dite base se transforme plus ou moins nettement en un éther-oxyde résultant de la fixation d'une molécule d'alcool avec élimination d'une molécule d'eau conformément à l'équation :

$$\begin{matrix}(CH^3)^2N-C^6H^4\diagdown \\ (CH^3)^2N-C^6H^4-C-OH \\ (CH^3)^2N-C^6H^4\diagup\end{matrix} + C^2H^5-OH = \begin{matrix}(CH^3)^2N-C^6H^4\diagdown \\ (CH^3)^2N-C^6H^4-C-O-C^2H^5 \\ (CH^3)^2N-C^6H^4\diagup\end{matrix} + H^2O$$

Enfin, les recherches toutes récentes de MM. Noelting et Sas (1) ont montré que le violet hexaméthylé du commerce, même après de nombreuses cristallisations, est toujours souillé d'une petite quantité de dérivé pentaméthylé et que, par conséquent, la base qui en dérive est elle-même souillée d'une certaine proportion de base pentaméthylée qui en abaisse le point de fusion.

Pour lever cette incertitude et nous mettre à l'abri de ces causes d'erreur, nous avons préparé le colorant par une méthode décrite il y a quelques années par M. Guyot et qui permet de l'obtenir dans des conditions de pureté exceptionnelles (2). La base, obtenue en traitant par un grand excès de soude une solution aqueuse du colorant ainsi préparé, a été cristallisée dans le benzène; elle se présente sous forme de petits prismes incolores, prenant à l'air une légère teinte violacée et fondant à 219° (corr.), soit 10° plus haut que le point de fusion le plus élevé donné jusqu'alors.

ANALYSES

0,3416 gr. de subst. ont donné 0,9635 gr. de CO^2 et 0,2492 gr. d'H^2O
0,2334 gr. de substance ont donné 22,8 cmc. d'azote mesuré humide à 17°, sous Ho = 739,6 mm.

(1) Noelting et Saas. B., t. 46, p. 952 (1913).
(2) Guyot. Bl., 4e série, t. 1, p. 944 (1907).

	Calculé pour $C^{25}H^{31}N^3O$	Trouvé
C °/₀	77,12	76,93
H °/₀	7,96	8,16
N °/₀	10,80	10,96

Base du vert malachite
α—Oxy—4—4'—Bi (Diméthyl-amido)
Triphénylméthane

4. $(CH^3)^2N—C^6H^4$\
4'. $(CH^3)^2N—C^6H^4—C—OH$\
C^6H^5

Par analogie avec ce que l'on a observé avec la base du violet hexaméthylé et puisque la leucobase correspondante subit seulement une scission partielle au contact de l'acide formique additionné de formiate de soude, on devait s'attendre à observer le dégagement d'une quantité d'acide carbonique comprise entre une et deux molécules lors de l'action du réducteur sur la base du vert malachite elle-même; c'est en effet ce que montrent les dosages suivants :

DOSAGES D'ACIDE CARBONIQUE

1 gr. 2425 de substance, après 6 heures d'ébullition avec 30 cmc. d'H-COOH, additionné de 25 gr. d'H-COONa, ont donné 0 gr. 2215 de CO^2, soit 70,1 % de la théorie calculée pour deux molécules.

1 gr. 3726 de substance ont fourni, dans des conditions identiques, 0 gr. 2455 de CO^2, soit 70,3 % de la théorie calculée pour deux molécules.

De la solution formique neutralisée, on retire à la fois de la diméthylaniline, du diméthyl-amido-diphénylméthane et une certaine quantité de leucobase ayant échappé à la scission.

L'acide formique pur agit également sur la base du vert malachite, mais ici encore la réduction ne porte que sur une faible quantité de substance :

DOSAGE D'ACIDE CARBONIQUE

0 gr. 7384 de substance, après 4 heures 1/2 d'ébullition avec 30 cmc. d'H-COOH, ont donné 0 gr. 0107 de CO^2, soit 11,4 % de la théorie calculée pour une molécule.

CONCLUSIONS

Nous avons montré que les triarylcarbinols les plus divers se réduisent en triarylméthanes avec dégagement d'acide carbonique au contact de l'acide formique pur et cristallisable, mais que, dans certains cas, la réduction s'accompagne d'une déshydratation partielle.

Nous avons ensuite reconnu que la présence de formiate de soude empêche cette déshydratation partielle et conduit toujours à une réduction quantitative, ce qui nous a permis d'établir un procédé de dosage précis des triarylcarbinols.

Il nous faut cependant faire remarquer que les réactions secondaires observées avec les leucobases des colorants s'opposent à l'application de cette méthode pour le dosage des colorants du triphénylméthane eux-mêmes.

Enfin, nous avons constaté que certains diarylcarbinols se réduisent aussi au contact du réactif formique, mais que la réaction n'est pas toujours quantitative, même en présence de formiate alcalin.

Vu et approuvé :
Nancy, le 29 mai 1913
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :
Nancy, le 31 mai 1913
Le Recteur de l'Académie de Nancy,
CH. ADAM.
CORRESPONDANT DE L'INSTITUT.

ERRATUM

Page, 48, Formule, lire :

$$2\ C^6H^4\ C^6H^4 = C^6H^4\ C^6H^4$$

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Préparation et constitution de l'Ozone

Vu et approuvé :

Nancy, le 29 mai 1913

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 31 mai 1913

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

CH. ADAM.

CORRESPONDANT DE L'INSTITUT.